

SÉRIE A, N° 3463

N° D'ORDRE :

4335

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHINTAMANI MANDÉ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OR, DU PALLADIUM
ET DE LEURS ALLIAGES PAR SPECTROGRAPHIE X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 avril 1958 devant la Commission d'examen.

Mlle CAUCHOIS..... *Président.*

MM. GUINIER..... }
FRIEDEL..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, n° 3463

N° D'ORDRE :

4335

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHINTAMANI MANDÉ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OR, DU PALLADIUM
ET DE LEURS ALLIAGES PAR SPECTROGRAPHIE X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 avril 1958 devant la Commission d'examen.

Mlle CAUCHOIS.....	<i>Président.</i>
MM. GUINIER.....	} <i>Examineurs.</i>
FRIEDEL.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	I'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiol. générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAVARD	T	Aviation.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Chimie organ.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	RUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLHILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD		Botanique.
LAPONTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANCEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT	T	Calcul des probabilités.

PROFESSEURS (suite).

E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUGHAY		Chimie générale.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
RUSSSET		Chimie minérale.	POSSOMPÈS		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique, théorique.	PULMAN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay)
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER

A MADEMOISELLE YVETTE CAUCHOIS

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur du Laboratoire de Chimie Physique.

Hommage de ma profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Mlle Y. Cauchois, Professeur à la Sorbonne, qui m'en a proposé le sujet et m'a permis de le mener à bonne fin. Mlle Cauchois n'a jamais cessé de m'apporter son soutien tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de mes plus sincères sentiments de reconnaissance.

Qu'il me soit permis de remercier vivement M. J. Friedel, dont les nombreuses suggestions m'ont constamment guidé dans l'interprétation des résultats.

J'ai pu profiter de fructueuses discussions avec M. le Professeur N. F. Mott, F. R. S. ; qu'il veuille bien recevoir ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier tous mes collègues du Laboratoire de Chimie Physique, plus particulièrement Mlle I. Manescu et Mme C. Bonnelle, qui ont contribué à la réalisation de ce travail par leurs précieux conseils et pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de mes expériences. Dans ce Laboratoire, j'ai trouvé une atmosphère des plus cordiales et je suis heureux à cette occasion de témoigner à tous mes amis l'expression de ma vive gratitude.

Je ne saurais oublier M. le Professeur G. B. Deodhar de l'Université d'Allahabad et M. B. G. Gokhale de l'Université de Lucknow, qui m'ont toujours manifesté un intérêt qui m'a profondément touché et encouragé.

J'ai pu poursuivre ces recherches grâce à une bourse du Centre National de la Recherche Scientifique.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OR, DU PALLADIUM ET DE LEURS ALLIAGES PAR SPECTROGRAPHIE X ⁽¹⁾

Par CHINTAMANI MANDÉ

INTRODUCTION

Spectrographie X et physique des solides. — On sait que les spectres de rayons X caractérisent en premier lieu l'atome. L'état physico-chimique d'un élément se manifeste dans ses spectres X et c'est à ce titre que la spectrographie X prend place parmi les méthodes d'étude de l'état solide. Elle est, dans son principe, la méthode la plus directe pour l'étude des électrons dans les bandes de valence et de conductibilité.

Mécanismes d'émission et d'absorption X. — Les mécanismes d'émission et d'absorption de rayons X dans un solide sont schématisés dans les figures 1 et 2. Dans la première, un électron d'un niveau profond A est expulsé hors de l'atome, par exemple par bombardement cathodique.

Les transitions du type $B \rightarrow A$ donnant naissance à des raies spectrales « fines » peuvent être classées comme des transitions atomiques internes et sont très fréquentes dans la spectrographie X ; elles ne seront pas considérées dans ce travail. Nous ne nous intéresserons qu'aux transitions du type $C \rightarrow A$. L'énergie de la distribution C est comprise entre deux limites E_0 et $E_0 + \Delta E$; la bande émise aura donc une fréquence comprise entre ν_0 et $\nu_0 + \Delta\nu$. La courbe d'émission traduira alors les caractéristiques de la courbe de densité des états $N(E)$ pour la bande occupée C. Dans le processus d'absorption, l'électron excité peut aller dans les niveaux inoccupés tels que ceux montrés dans

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 28 avril 1958 devant la Commission d'examen.

la figure 2. La courbe d'absorption indiquera ainsi la distribution des états de ces niveaux vides.

Dans le dépouillement des courbes d'émission et d'absorption expérimentales, on rencontre quelques difficultés théoriques sérieuses.

a) L'intensité émise (ou le coefficient d'absorption) est proportionnelle au produit de la densité des états d'énergie $N(E)$ par la probabi-

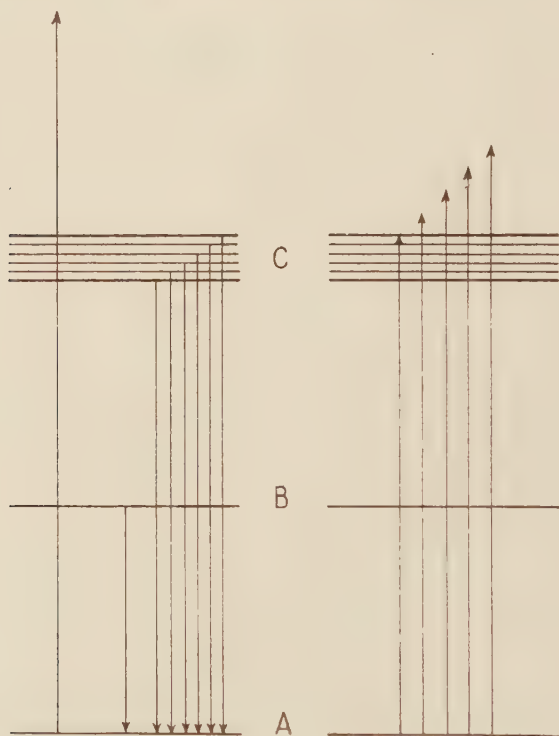


Fig. 1.

Fig. 2.

lité de transition $P(E)$. On ne peut donc connaître rigoureusement la distribution des états occupés et inoccupés sans déterminer $P(E)$. Les calculs des probabilités de telles transitions dans les solides sont extrêmement complexes et n'ont pas été effectués. On peut, tout de même, estimer grossièrement les probabilités de transition relatives à l'aide des règles de sélection. Mais beaucoup de fonctions d'onde pour les états en question dans l'émission ou dans l'absorption doivent être généralement plus ou moins hybridées. Malgré cela, une analyse systématique des bandes d'émission et d'absorption X peut apporter des

informations directes intéressantes sur l'allure du comportement de $N(E)$ dans les solides. Elle peut indiquer, par exemple, la décomposition de $N(E)$ par rapport à des fonctions d'onde ayant un caractère s , p , d ou f dominant.

b) Le problème des mécanismes mêmes de l'émission et de l'absorption, dont la solution serait nécessaire pour nous dire exactement ce que nous mesurons, est loin d'être résolu.

Le cas de l'absorption X dans les gaz monoatomiques a été traité par L. G. Parratt (66). La décomposition de la courbe globale expérimentale d'absorption K de l'argon est faite par cet auteur en envisageant les raies d'absorption de « résonance » correspondant à des transitions vers les niveaux atomiques discrets. à l'aide des valeurs connues des termes spectraux du potassium, auxquels sont identifiés les niveaux extérieurs de l'argon ionisé en couche K . G. Brogren (8) a étendu ce travail aux autres gaz rares.

Mais le problème de l'émission et de l'absorption X dans les solides n'est pas aussi simple que dans les gaz monoatomiques où l'atome est libre. On peut s'attendre à ce que les formes des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption soient différentes dans le cas des solides et des gaz. J. A. Soules et G. H. Shaw (82) ont ainsi récemment montré que la forme de la discontinuité K de l'argon solide est très différente de celle donnée par Parratt pour l'argon gazeux.

F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg (70) ont calculé la forme de la courbe d'absorption pour un solide idéalisé à l'aide de la théorie de V. Weisskopf et E. Wigner (84) (85) sur la forme des raies spectrales.

Y. Cauchois et N. F. Mott (24) ont discuté la forme d'absorption X dans les solides non-métalliques en supposant l'existence de niveaux liés du genre des « excitons » sous la bande de conductibilité. Cette idée a été élaborée pour les métaux par J. Friedel (32). Selon lui, la formation de tels niveaux peut être provoquée, entre autres, par une simple ionisation dans une couche profonde de l'atome. Ces niveaux seraient immédiatement remplis par des électrons de conductibilité.

En admettant des relations énergétiques simples pour les états liés, Friedel a obtenu un bon accord quantitatif entre les fréquences d'absorption X et les données fournies par la spectroscopie optique pour le lithium et pour quelques autres métaux légers, mais il semble très difficile de généraliser la théorie de Friedel à des éléments lourds. En fait, l'état actuel des travaux théoriques laisse le mécanisme d'émission et d'absorption X dans l'obscurité. L'interprétation physique des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption obtenues expérimentalement devient donc difficile.

Orientation générale du présent travail. — Le comportement des électrons d et s dans les bandes des métaux nobles et des métaux de transition est très intéressant.

Nous avons étudié les spectres d'absorption L et M de l'or pur et les spectres K et L du palladium pur. L'étude des alliages Au-Pd devait aussi être intéressante du point de vue du remplissage progressif des trous dans la bande $4d$ du palladium par des électrons $6s$ de l'or. En ce qui concerne les spectres d'absorption des alliages, nous avons étudié seulement les spectres L de l'or et K du palladium ; il n'a pas été possible d'étudier les spectres M de l'or et les spectres L du palladium dans les alliages à cause de la difficulté de trouver des écrans absorbants convenables.

Les émissions les plus intéressantes à étudier sont $L\beta_5$ de l'or ($2p_{3/2} 5d$ à 1 038,32 u. X) et $L\beta_2$ du palladium ($2p_{3/2} 4d$ à 3 900,8 u. X). Les raies $L\gamma_6$ de l'or ($2p_{1/2} 5d$ à 901,17 u. X) et $L\gamma_1$ du palladium ($2p_{1/2} 4d$ à 3 716,9 u. X) ne sont pas très faibles, mais l'étude de leur forme est gênée par la proximité respectivement de la raie $L\gamma_2$ de l'or et de l'absorption L_{III} de l'argent dans le film. Les autres raies sont trop faibles pour être analysées. Nous avons donc entrepris l'étude des bandes $L\beta_5$ de l'or et $L\beta_2$ du palladium pour les métaux purs et pour quelques alliages Au-Pd.

Dans ce travail, nous avons essayé de déterminer les coefficients d'absorption du palladium et de l'or et nous avons présenté les discontinuités L_{III} de ces métaux en courbes de variation de ces coefficients d'absorption. Les bandes d'émission $L\beta_2$ et $L\beta_5$ ont été obtenues en courbes d'intensité. Les autres résultats ont été obtenus simplement à l'aide des courbes microphotométriques.

Techniques expérimentales.

Section 1. — Obtention des spectres X.

A) **Domaine spectral.** — Nos études concernent deux régions spectrales :

a) Région des rayons X durs ou moyens ; spectrographie dans l'air. C'est dans cette région que se situent les spectres K du palladium et L de l'or.

b) Région des rayons X mous (au-delà d'environ 2,5 Å), spectrographie sous vide. C'est dans ce domaine que l'on trouve les spectres L du palladium et M de l'or.

Les appareils pour ces deux types d'études ont été construits au Laboratoire de Chimie physique par Mlle Y. Cauchois. Nous rappellerons ici seulement les aspects les plus importants de leur construction et de leur utilisation.

B) Dispositif expérimental I (rayons durs). — Le tube à rayons X est un tube démontable (43), très commode pour ce travail où l'on a souvent besoin de changer les anticathodes pour des poses différentes effectuées sur un même cliché. L'isolant est un cylindre de verre pyrex. Les pastilles d'or métallique ou d'alliages dont on veut étudier les spectres d'émission sont soudées sur les anticathodes.

Le spectrographe que nous avons utilisé est un spectrographe à focalisation par transmission, de diamètre 40 cm, dû à Mlle Cauchois (9) (10). Nous avons employé des cristaux de mica et, selon les cas, les réflexions 100, $\bar{2}01$ et $\bar{4}02$. En effet, des cristaux de mica très soigneusement choisis et courbés permettent d'obtenir dans cette région une bonne dispersion et des raies beaucoup plus fines que celles fournies même par des quartz.

Les spectres ont été photographiés sur des plaques Superfulgur (Anti-Halo) Guilleminot.

C) Dispositif expérimental II (rayons mous). — L'appareil est le spectrographe « universel » sous vide de Mlle Cauchois (14), employé ici selon le principe de focalisation par réflexion de H. H. Johann (44). Son diamètre est de 25 cm.

Selon le cas, nous avons étudié les spectres soit avec un cristal de quartz ayant subi la taille de Curie en utilisant les plans (11 $\bar{2}$ 0), soit avec un autre cristal de quartz taillé parallèlement à la face en utilisant les plans (10 $\bar{1}$ 0) (1).

Les spectres sont photographiés sur des films Kodak Difrax, sans surcouche, sensibles à l'ultra-violet. Bien que ces films ne soient pas spécialement fabriqués pour les rayons X mous, ils conviennent cependant beaucoup mieux dans cette région spectrale que les émulsions spéciales ou les émulsions nucléaires, comme l'a montré Mlle Cauchois.

D) Conditions optima d'obtention des spectres. — Pour obtenir de bons spectres avec les appareils des deux types précédemment décrits, il est nécessaire de réaliser les conditions suivantes :

(1) Quelques clichés des discontinuités M_{IV} et M_V de l'or ont été pris par Mlle Cauchois, avec un cristal de gypse (2^e ordre) et avec un cristal de mica (3^e ordre). Mlle Cauchois m'a prêté très aimablement ces clichés pour leur dépouillement.

a) Dans les travaux antérieurs en spectroscopie X, on a habituellement utilisé des *tensions d'excitation* largement supérieures à celles nécessaires pour ioniser les niveaux en jeu. Or, une tension trop élevée appliquée sur le tube peut masquer considérablement les formes des bandes d'émission et d'absorption. Dans le cas des bandes d'émission, une tension très grande peut produire une importante absorption propre dans l'anticathode ; nous reviendrons plus loin sur ce point. Dans le cas des spectres d'absorption une tension trop grande produit des rayonnements de longueurs d'onde plus courtes que celles à l'étude dont la réflexion en différents ordres supérieurs se superpose au spectre à observer comme un fond continu parasite.

A. Sandström (75) a montré qu'on obtient, en général, de bons spectres avec des tensions de l'ordre de 1,5 fois les potentiels d'excitation des niveaux en question. Les valeurs de ces potentiels ont été relevées dans deux articles de Mlle Cauchois (15) (20). Ainsi pour les spectres d'émission et d'absorption L_{III} de l'or la tension a été maintenue à $11\,915 \times 1,5 \simeq 18\,000$ volts et pour les spectres d'émission et d'absorption L_{III} du palladium à $3\,172 \times 1,5 \simeq 4\,800$ volts.

b) Les *temps de pose* pour obtenir les meilleurs clichés sont très variables d'un cas d'expérience à l'autre (de la minute à quelques heures) et peuvent être estimés expérimentalement. Nous avons fait plusieurs clichés du même spectre avec des noircissements différents.

c) Nous avons encadré, en général, les bandes d'émission et d'absorption à mesurer par des raies de références dont les longueurs d'onde doivent être connues avec précision.

Les longueurs d'onde adoptées sont celles des tables de constantes de Y. Cauchois et H. Hulubei (22).

d) Pour chaque discontinuité d'absorption et chaque type d'étude, il existe une *épaisseur « optimum » d'écran absorbant* qui donne un contraste maximum à la discontinuité. A. Sandström (74) a donné :

$$m = 2,3 \frac{\log \mu'_1 - \log \mu'_2}{\mu'_1 - \mu'_2}$$

pour la masse m de l'élément absorbant en gm/cm^2 de l'écran ; μ'_1 et μ'_2 sont les coefficients d'absorption massiques respectivement du côté des courtes et des grandes longueurs d'onde de la discontinuité. Pour les écrans homogènes, on peut calculer à partir de m l'épaisseur centimétrique « optimum ». Les coefficients d'absorption sont calculables à partir des courbes de E. Jönsson (47).

Mais une valeur d'épaisseur « optimum » ainsi calculée ne donne pas nécessairement le meilleur contraste sur le cliché, ni les conditions les plus satisfaisantes pour les dépouillements photométriques. En pratique

il faut toujours essayer plusieurs écrans d'épaisseurs différentes pour obtenir chaque discontinuité. Le tableau I donne les valeurs des épaisseurs des écrans calculées par la formule de Sandström et celles que nous avons utilisées dans ce travail. Pour chaque discontinuité nous avons pris plusieurs spectres avec des épaisseurs d'écrans différentes et avec des temps de pose différents. Nous discuterons encore l'effet des épaisseurs des écrans sur les formes des discontinuités d'absorption dans le chapitre IV.

Nous avons utilisé comme écrans pour les spectres K du palladium et L de l'or des feuilles laminées de palladium pur, d'or pur et de

TABLEAU I

Discontinuité	Épaisseurs calculées d'après (74)	Épaisseurs utilisées
Abs. L_I de l'or pur	3 μ	3-12 μ
Abs. L_{II} de l'or pur	3 μ	»
Abs. L_{III} de l'or pur	4 μ	»
Abs. L_I , L_{II} et L_{III} de l'or dans les alliages Au-Pd	—	10-30 μ
Abs. M_{III} de l'or pur	0,3 μ	0,2-0,5 μ
Abs. M_{IV} de l'or pur	0,2 μ	»
Abs. M_V de l'or pur	0,4 μ	»
Abs. K du palladium pur	30 μ	10-60 μ
Abs. K du palladium dans les alliages Pd-Au .	—	10-60 μ
Abs. L_I du palladium pur	0,6 μ	0,4-0,9 μ
Abs. L_{II} du palladium pur	0,6 μ	0,4-4 μ
Abs. L_{III} du palladium pur	0,9 μ	0,04-4 μ

quelques alliages Au-Pd. Pour la spectrographie sous vide, il faut des écrans relativement très minces. Nous avons donc utilisé dans cette région des feuilles d'or battu et des couches d'or et de palladium évaporées sous vide. L'évaporation était effectuée sur des feuilles d'aluminium battu pour l'or et sur des lames de béryllium pour le palladium.

Section 2. — Dépouillement et analyse des spectres.

E) **Enregistrements microphotométriques.** — Nous avons utilisé un microphotomètre de Moll modifié au laboratoire, en particulier par substitution d'une cellule photo-électrique et d'un amplificateur au thermocouple originel. Ces modifications du microphotomètre de Moll lui donnent une grande sensibilité. Cet appareil nous a permis des enregistrements avec les grandissements 7 à 50.

Il possède plusieurs vitesses d'exploration. Nous avons vérifié que les formes des bandes d'émission ou d'absorption ne changent pas sensiblement avec la vitesse ; nous avons cependant utilisé une vitesse pas trop élevée.

F) Déterminations des longueurs d'onde. — Dans la région des rayons durs, la dispersion ne change pas beaucoup d'un point à l'autre du cliché et l'on fait les calculs de longueur d'onde avec la méthode d'interpolation linéaire. Mais dans la région des rayons X mous, la dispersion varie fortement et nous avons utilisé la formule de P. Haglund (38), déduite de la géométrie du spectrographe.

G) Dispersion. — La dispersion d'un spectrographe à focalisation est donnée par :

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{R \operatorname{tg} \Phi}$$

où R est le rayon de courbure du cristal.

Ainsi, dans la région L_{III} de l'or avec le cristal mica (201) en premier ordre et en deuxième ordre nous avons respectivement une dispersion de 12,99 u. X/mm et 6,10 u. X/mm sur des plaques originales. Sur les microphotogrammes de grandissement 50, la dispersion devient 0,26 u. X/mm et 0,12 u. X/mm, ce qui correspond à 3,0 eV/mm et 1,4 eV/mm environ. Le calcul dans la région L_{III} du palladium donne sur les clichés originaux une dispersion respectivement de 11,88 u. X/mm et 6,70 u. X/mm en premier ordre avec le cristal quartz taille Curie et en deuxième ordre avec le quartz taille parallèle à la face. Sur les enregistrements microphotométriques de grandissement 7, elle devient 1,70 u. X/mm et 0,96 u. X/mm, correspondant à environ 1,4 eV/mm et 0,8 eV/mm.

H) Résolution. — Selon S. K. Allison (1), le pouvoir de résolution maximum théorique qui peut être atteint avec le spectromètre à deux cristaux est $\sqrt{2}$ fois plus grand que celui susceptible d'être obtenu avec un dispositif à cristal unique. Il faut noter ici que les calculs théoriques de Allison sont valables pour les cristaux plans seulement. Les calculs pour le pouvoir de résolution des cristaux courbés n'ont pas été faits jusqu'à maintenant. Cependant, le pouvoir de résolution d'un appareil doit être jugé par les résultats obtenus en pratique. Presque tous les chercheurs américains travaillant avec le spectromètre à deux cristaux ont insisté longuement sur les qualités de cet appareil dans leurs articles. Malgré cela, dans une étude systématique des largeurs de raies dans les spectres X, B. G. Gokhale (36) a montré que la résolution obtenue avec un spectrographe à cristal courbé pouvait être bien meilleure que celle fournie par la méthode des deux cristaux.

Dans ce travail, nous avons résolu quelques discontinuités comme L_I

de l'or et K du palladium, qui n'avaient pas été résolues par les chercheurs travaillant avec le spectromètre à deux cristaux. D'autre part, les largeurs non corrigées des raies d'émission obtenues ici sont de même ordre que celles trouvées par eux.

L'un des avantages de notre méthode est qu'elle donne des courbes microphotométriques continues. Ceci diminue l'arbitraire dans la construction des courbes par points et l'on peut être plus sûr de la résolution des structures.

1) Sources d'erreurs et précision des mesures. — Il est difficile d'estimer la précision des mesures dans les expériences physiques. Certaines erreurs sont systématiques, tandis que d'autres sont accidentelles. Nous avons contrôlé que les erreurs systématiques qui résultent des diverses causes telles que la réfraction des rayons X par le cristal, la variation de la température, etc., sont négligeables devant les erreurs de pointages.

En ce qui concerne les discontinuités d'absorption, les mesures de leurs longueurs d'onde doivent être, en principe, effectuées sur les courbes de variation du coefficient d'absorption $\mu(\nu)$. Cependant, sous certaines conditions, on peut mesurer les longueurs d'onde des discontinuités d'absorption directement sur les courbes microphotométriques, en appliquant la correction donnée par A. Laforgue (53) et par A. Lemasson (55).

Nous avons trouvé que les corrections sont ici inférieures à l'erreur probable sur les mesures des discontinuités. En pratique, la plus grande source d'erreurs dans les mesures des discontinuités d'absorption provient de la difficulté de situer le point d'inflexion sur les courbes microphotométriques. En général, les formes des discontinuités d'absorption sont compliquées; parfois les discontinuités tombent en plusieurs chutes et parfois elles sont accompagnées de raies blanches ou de structures fines très proches. Ces complications rendent difficile la localisation conventionnelle des positions des discontinuités d'absorption.

Pour réduire l'incertitude des mesures et des erreurs accidentelles, nous avons fait un très grand nombre de pointés. Chaque raie ou discontinuité a été mesurée sur plusieurs microphotogrammes, obtenus à partir de plusieurs clichés de noircissements différents, mais toujours en se plaçant sur la partie rectiligne de la courbe caractéristique de la plaque ou du film employé. Nous avons essayé d'évaluer l'amplitude de l'erreur commise sur le résultat final dans chaque cas, en divisant l'écart maximum observé entre les diverses mesures par $\sqrt{n}$, où n est le nombre de mesures sur lesquelles porte la valeur moyenne.

J) Obtention des courbes $I(\nu)$ et $\mu(\nu)$. — Les intensités des rayons X ne sont pas données directement sur nos enregistrements microphoto-

métriques, mais elles peuvent être obtenues lorsque la courbe d'étalonnage des films ou des plaques employés est exactement connue.

Nous avons tracé cette courbe pour les plaques Superfulgur (antihalo) Guillemot pour la longueur d'onde de la raie $L\beta_5$ de l'or (1038, 32 u. X). Nous trouvons qu'elle est linéaire pour les densités comprises entre 0,1 et 0,8; ainsi dans cette région, la densité est proportionnelle à l'intensité du rayonnement.

Une courbe d'étalonnage analogue a été tracée pour les films Kodak Difax par Mme C. Bonnelle ⁽¹⁾ pour la longueur d'onde de la raie $L\beta_2$ du rhodium (4 122,2 u. X). Sur cette courbe, la densité est linéaire de 0,05 à 0,5. Bien que nos longueurs d'onde ne soient pas rigoureusement les mêmes, on peut croire que les limites de linéarité ne changeront pas beaucoup d'une longueur d'onde à l'autre dans une même région spectrale et nous avons admis ses résultats pour la région L du palladium.

Coefficients d'absorption. — Pour calculer les coefficients d'absorption on prend deux spectres, l'un sans écran absorbant et l'autre avec écran, dans les mêmes conditions expérimentales. Soit t_1 et t_2 les temps de pose des deux spectres. Pour une certaine longueur d'onde sur les deux clichés nous avons, en tenant compte de la loi de Bunsen et Roscoe (64) :

$$I_1 t_1 \propto d_1 = -\log_{10} \left(\frac{J}{J_0} \right)_1 \text{ pour le spectre d'absorption}$$

et :

$$I_2 t_2 \propto d_2 = -\log_{10} \left(\frac{J}{J_0} \right)_2 \text{ pour le fond continu.}$$

où :

J = intensité lumineuse traversant une région du cliché impressionné aux rayons X ;

J_0 = intensité lumineuse traversant une région du cliché non impressionné aux rayons X ;

d_1 et d_2 représentent des densités optiques.

Donc :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{t_2}{t_1} \times \frac{\log_{10} (J/J_0)_1}{\log_{10} (J/J_0)_2}$$

On peut calculer à l'aide de la loi exponentielle le coefficient d'absorption pour chaque longueur d'onde connaissant la valeur du rapport I_1/I_2 .

En pratique, il est très difficile d'obtenir les coefficients d'absorption par cette méthode pour des discontinuités pour lesquelles le saut d'absorption est faible. Nous avons tracé les courbes de coefficients d'absorption seulement pour les discontinuités L_{III} du palladium et de l'or.

(1) Résultats obligeamment communiqués par l'auteur avant publication.

Spectres de l'or.

Section I. — Résultats expérimentaux.

A. **Discontinuités d'absorption.** — Afin d'établir la forme des discontinuités d'absorption L de l'or, nous avons effectué plusieurs enregistrements au grandissement 50. Les courbes moyennes, déduites des microphotogrammes après élimination des détails fortuits, sont présentées dans les figures 3, 4 et 5.

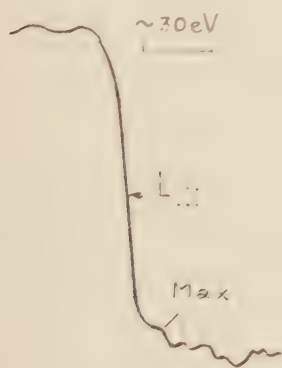


Fig. 3.

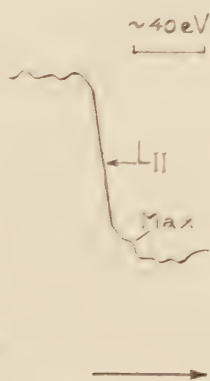


Fig. 4.



Fig. 5.

Nous avons trouvé que la discontinuité L_I de l'or se décompose en deux chutes. C'est la première fois qu'elle a été résolue. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg, qui ont donné les formes des trois discontinuités d'absorption L de l'or avec un spectromètre à deux cristaux, l'avaient tenue pour simple. Il a été montré par J. A. Bearden et T. M. Snyder (4) que les discontinuités L_I du tungstène et du platine tombent en deux temps. De même D. Coster et H. de Lang (26) ont établi que les discontinuités L_I du tungstène et du tantale se décomposent en deux chutes.

Les formes des discontinuités L_I et L_{II} que nous avons obtenues ressemblent assez bien à celles données par Richtmyer, Barnes et Ramberg. Du côté des courtes longueurs d'onde des discontinuités principales, on trouve deux maxima qui en compliquent la forme.

Les mesures des discontinuités figurent dans le tableau II à côté des mesures antérieures de Mlle Y. Cauchois (11). On voit que la concor-

dance entre les valeurs obtenues dans ce travail et celles données par Mlle Cauchois pour les discontinuités L_{II} et L_{III} est bonne, compte tenu de la précision des mesures. La valeur de L_I donnée par Mlle Cauchois est à peu près la moyenne de nos valeurs de L_I et L'_I . La distance entre les deux chutes L_I et L'_I est d'environ 10 eV.

TABLEAU II

Discontinuité		$\lambda(u. X)$	ν/R	$E. (eV)$
D'après Mlle Cauchois	$\left\{ \begin{array}{l} L_I . . \\ L_{II} . . \\ L_{III} . . \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 861,63 \\ 900,74 \\ 1\,037,84 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1\,057,61 \\ 1\,011,69 \\ 878,04 \end{array}$	$\begin{array}{l} — \\ — \\ — \end{array}$
	$\left\{ \begin{array}{l} L'_I . . \\ L_I . . \\ L_{II} . . \\ L_{III} . . \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 861,35 \pm 0,08 \\ 861,97 \pm 0,08 \\ 900,70 \pm 0,04 \\ 1\,037,86 \pm 0,04 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1\,057,96 \\ 1\,057,19 \\ 1\,011,73 \\ 878,03 \end{array}$	$\begin{array}{l} 14\,361,7 \pm 1,4 \\ 14\,351,4 \pm 1,4 \\ 13\,734,3 \pm 0,7 \\ 11\,919,2 \pm 0,5 \end{array}$

Dans le tableau III sont indiquées, à $\pm 1,5$ eV près, les distances des structures proches des discontinuités L_{II} et L_{III} aux points d'inflexion des chutes principales.

TABLEAU III

Structure	deV	
	L_{II}	L_{III}
Min.	9,8	10,0
Max. I	11,6	12,8
Min.	23,2	20,0
Max. II.	27,8	24,5
Min.	35,5	31,3

B) Structures lointaines des discontinuités L . — Afin d'étudier les structures lointaines des discontinuités, dites « structures de Kronig », nous avons pris quelques spectres en utilisant les plans (100) du mica. On obtient, en général, avec ces plans de très jolies structures d'absorption mais la forme d'une discontinuité n'est pas aussi bien résolue dans cette réflexion qu'avec $(\bar{2}01)$. Par conséquent, on ne voit pas

très bien sur ces clichés les structures fines proches trouvées pour les discontinuités L_{II} et L_{III} avec les plans $(\bar{2}01)$.

La figure 6 montre ces structures lointaines. Pour l'absorption L_{III} elles s'étendent jusqu'à 300 eV, pour L_{II} jusqu'à 200 eV et pour L_I jusqu'à 100 eV seulement. Il est difficile de voir les structures des discontinuités L_I et L_{II} aux grandes distances, parce que ces structures s'estompent progressivement.

Les mesures précises des structures sont difficiles à cause des fluctua-

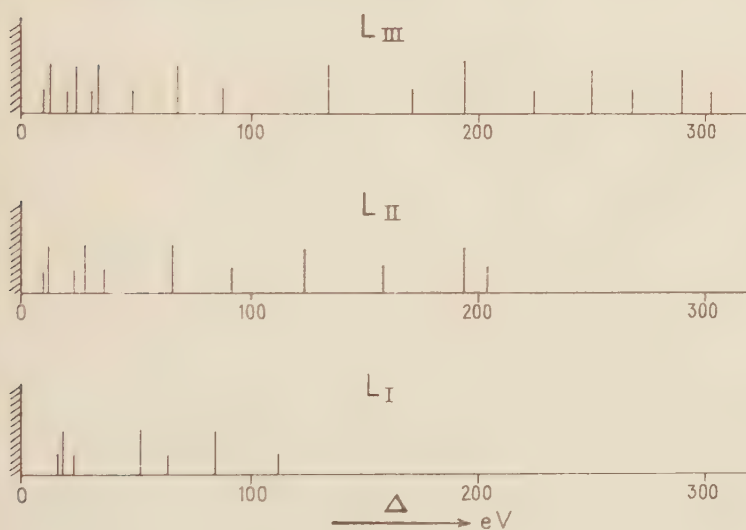
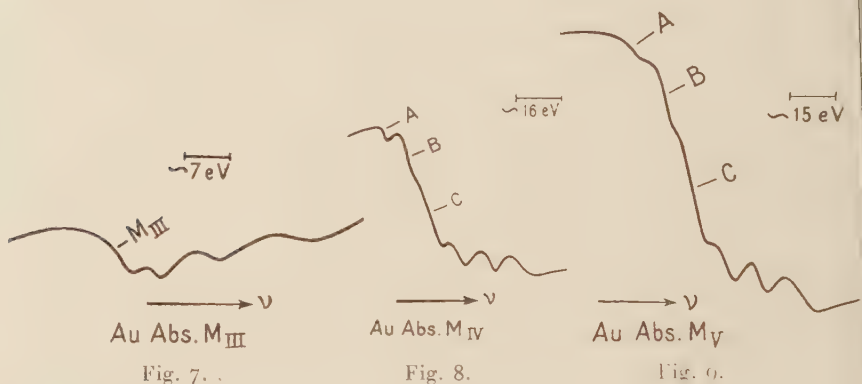


Fig. 6.

tions dues aux grains de la plaque photographique. Nous avons représenté dans la figure 6 leurs positions approximatives par rapport à chaque discontinuité principale. Les grands traits dans cette figure indiquent les positions des maxima et les petits traits celles des minima d'intensité transmise. Nous avons aussi inclus dans cette représentation les structures proches des discontinuités données dans le tableau III. J. Veldkamp (83), qui avait étudié l'ensemble des structures d'absorption L de l'or, n'a pas donné celles qui sont très voisines des discontinuités. Pour les structures lointaines, la concordance entre nos mesures et celles de Veldkamp paraît assez bonne. On notera que les positions des structures des discontinuités L_{II} et L_{III} concordent entre elles, mais que celles de la discontinuité L_I sont très différentes.

(1) **Discontinuités d'absorption M.** — Les figures 7, 8 et 9 montrent respectivement les formes des discontinuités M_{III} , M_{IV} et M_V de l'or obtenues à partir de plusieurs courbes microphotométriques. Les sauts d'absorption M_I et M_{II} étant très peu marqués, il n'a pas été possible d'étudier les discontinuités correspondantes. Une mesure de la discontinuité M_I de l'or a été publiée par un seul auteur (45) et la discontinuité M_{II} n'a jamais été mesurée.



La forme de la discontinuité M_{III} ressemble à celles des discontinuités L_{II} et L_{III} ; les discontinuités M_{IV} et M_V se décomposent en trois chutes successives A, B et C. Les mesures des discontinuités, à ± 1 u. X près, sont données dans le tableau IV.

Du côté des grandes énergies, nous trouvons des structures d'absorption pour chacune de ces discontinuités. Les distances de ces structures ont été mesurées en électron-volts, à $\pm 1,5$ eV près, par rapport aux discontinuités principales. Nous comparons dans le tableau V les

TABLEAU IV

Discontinuité	$\lambda(u. X)$	ν/R	E (eV)
M_{III}	$4\,509 \pm 1$	202,10	$2\,743,5 \pm 0,6$
M_{IV}	A. $5\,363 \pm 1$	169,92	$2\,306,6 \pm 0,4$
	B. $5\,340 \pm 1$	170,65	$2\,316,6 \pm 0,4$
	C. $5\,321 \pm 1$	171,26	$2\,324,8 \pm 0,4$
M_V	A. $5\,572 \pm 1$	163,54	$2\,220,1 \pm 0,4$
	B. $5\,545 \pm 1$	164,34	$2\,230,9 \pm 0,4$
	C. $5\,521 \pm 1$	165,06	$2\,040,6 \pm 0,4$

maxima et minima de M_{III} avec ceux de L_{III} . L'accord obtenu pour la position des deux dernières structures est remarquable, compte tenu de la précision de ces mesures. Nous n'avons pas pu observer le premier maximum prévisible sur la discontinuité L_{III} , à cause de la dispersion relativement mauvaise dans cette région. Dans le tableau VI sont indiquées les distances des maxima et des minima des discontinuités M_{IV} et M_V à partir des points C, points d'inflexion des chutes principales.

TABLEAU V

Structure	deV	
	L_{III}	M_{III}
Min. . . .	—	2,9
Max. I. . .	—	6,2
Min. . . .	10,0	8,4
Max. II . .	12,8	12,8
Min. . . .	20,0	17,7
Max. III . .	24,5	23,8
Min. . . .	31,3	31,2

TABLEAU VI

Structure	deV	
	M_{IV}	M_V
Min. . . .	4,6	5,4
Max. I. . .	6,7	7,4
Min. . . .	13,6	13,1
Max. II . .	19,2	17,4
Min. . . .	23,6	24,3
Max. III . .	32,3	30,6
Min. . . .	36,6	38,0

Notons que, parmi les travaux antérieurs, seul celui de W. Polaczek (68) indique la forme de la discontinuité M_V de l'or et uniquement de M_V . Bien que cet auteur indique que M_V tombe en trois temps, il n'a pas signalé la structure fine de la discontinuité vers les grandes énergies. De plus, un décalage considérable apparaît entre nos mesures et celles de cet auteur. Il n'est pas possible de comparer nos mesures de M_{IV} et M_V avec celles des autres auteurs, parce que ceux-ci n'ont donné qu'une seule valeur pour chacune de ces discontinuités. En ce qui concerne la discontinuité M_{III} , notre valeur concorde bien avec celle indiquée par E. Lindberg (56) ($\lambda = 4508$ u. X), mais ne s'accorde pas avec les mesures de A. J. M. Johnson et de P. Krafft (49).

D) **Bande d'émission $L\beta_5$.** — Nous trouvons que la bande $L\beta_5$ comporte des singularités vers les petites et vers les grandes longueurs d'onde. Du côté des grandes énergies, les singularités sont très probablement causées par ses satellites ; nous parlerons plus tard de la structure fine du côté des petites énergies. On observe aussi que le fond continu des deux côtés de la raie n'est pas au même niveau ; Richtmyer, Barnes et Ramberg trouvent aussi que le fond continu des deux côtés de la raie $L\beta_5$ est à des niveaux différents, mais ils n'ont donné

aucune structure fine de la raie. Nous indiquons dans le tableau VII les mesures de la raie $L\beta_5$ de l'or et de ses satellites, à côté de la mesure antérieure de Mlle Cauchois (11).

TABLEAU VII

Raie		λ (u. X)	ν/R	E (eV)
D'après Mlle Cauchois	$L\beta_5$. . .	1 038,32	877,64	—
L'auteur	$L\beta_5$. . .	1 038,33 $\pm$ 0,02	877,63	11 913,8 $\pm$ 0,2
	Satellite I . .	1 037,0 $\pm$ 0,1	878,8	11 929 $\pm$ 1,2
	Satellite II . .	1 036,4 $\pm$ 0,1	879,3	11 936 $\pm$ 1,2
	Satellite III .	1 035,7 $\pm$ 0,1	879,9	11 944 $\pm$ 1,2
	Satellite IV .	1 034,7 $\pm$ 0,1	880,7	11 956 $\pm$ 1,2

Notre mesure du sommet de la bande s'accorde très bien avec la valeur de Mlle Cauchois. A notre connaissance, les satellites très proches de la raie $L\beta_5$ de l'or que nous avons observés n'ont pas été mesurés dans les travaux antérieurs. Cependant Mlle Cauchois (13) a trouvé une raie ($\lambda = 1\,036,68$ u. X) dans le spectre d'émission L de l'or, qui a été interprétée soit comme la transition $L_{III}P$, soit comme un satellite. Elle pourrait correspondre aux satellites I et II non résolus. Deux satellites $L\beta_5^I$ ($\lambda = 1\,032,00$ u. X) et $L\beta_5^{II}$ ($\lambda = 1\,030,37$ u. X) qui sont un peu plus loin de la raie $L\beta_5$ ont aussi été signalés par Mlle Cauchois (12).

Les satellites $L\beta_5^I$ et $L\beta_5^{II}$ ont été interprétés par Mlle Cauchois en supposant l'ionisation multiple dans l'atome ; ces satellites correspondraient aux transitions $2p3d-3d5d$. Nous ne nous intéressons pas directement aux problèmes des satellites dans ce travail ; les satellites observés par nous peuvent provenir de l'ionisation simultanée dans les couches N de l'or.

Notons, enfin, que la distance entre le sommet de la bande d'émission et le point d'inflexion de la discontinuité L_{III} est environ 5 eV.

E) Distribution d'intensité dans la bande $L\beta_5$. — Nous avons obtenu plusieurs courbes de distribution d'intensité de la bande $L\beta_5$, afin d'étudier sa forme et de déterminer sa largeur. Nous indiquons l'une de ces courbes dans la figure 10. On voit bien que les intensités du fond continu des deux côtés de la bande ne sont pas identiques. L'intensité du côté des grandes énergies est abaissée à cause de l'absorption propre dans l'anticathode. Le phénomène de l'absorption propre dans

l'anticathode est bien connu depuis longtemps (25), mais H. P. Hanson et J. Herrera (39) ont tout récemment examiné ce problème en détail pour quelques émissions correspondant à des transitions provenant des couches électroniques extérieures dans le cas de certains métaux. Ces auteurs ont repris les travaux effectués par J. A. Bearden et C. H. Shaw (3) et par W. W. Beeman et H. Friedman (5) et ont

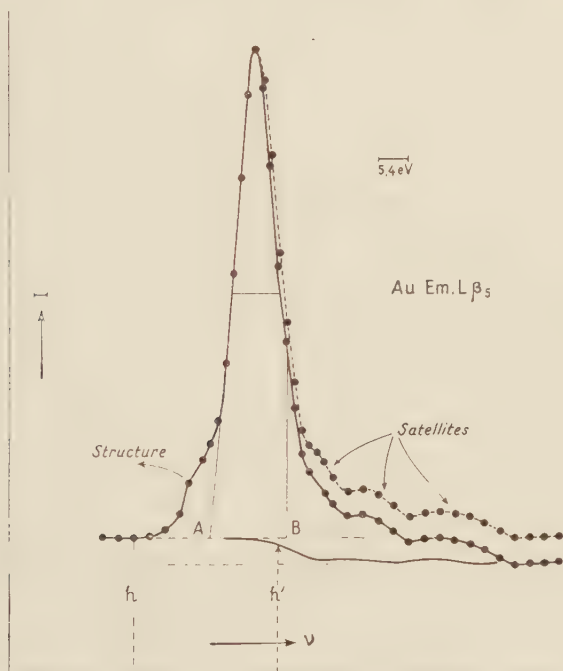


Fig. 10.

démontré que cette absorption propre peut modifier beaucoup la forme de la bande d'émission, en particulier sa largeur et son degré d'asymétrie.

Afin de diminuer l'effet de l'absorption propre, nous avons étudié les spectres avec une tension aussi basse que possible; dans ce cas particulier 20 000 volts. Mais même ainsi, on n'évite pas complètement l'effet de l'absorption propre, ce qui est évident d'après la figure 10. En connaissant la forme de la discontinuité d'absorption en question, il est possible de corriger la courbe d'émission observée. Nous avons ajusté dans la figure 10 la forme de l'absorption L_{III} de l'or entre les deux niveaux du fond continu, en plaçant le point d'inflexion de L_{III} à 5 eV

du sommet d'émission et en tenant compte de la largeur de cette discontinuité. On peut alors corriger la courbe du côté des grandes énergies du maximum d'émission en multipliant la valeur de l'intensité en chaque point par le facteur $\frac{h}{h'}$; h est l'intensité du fond continu du côté des petites énergies du maximum d'émission et h' varie avec la forme de la discontinuité d'absorption. On arrive ainsi à la courbe pointillée. On notera que la bande d'émission corrigée pour l'effet d'absorption propre dans l'anticathode devient un peu plus large. Par ailleurs, les satellites paraissent plus intenses dans la courbe corrigée. Mais en tout cas les corrections ne sont pas ici aussi importantes que l'ont signalé Hanson et Herrera.

f) **Largeur de la bande $L\beta_5$.** — Nous estimons que la largeur à mi-hauteur de la bande $L\beta_5$, non corrigée pour l'absorption propre ainsi que pour l'effet instrumental, est $0,77 \text{ u. X} \pm 0,02$. Richtmyer, Barnes et Ramberg trouvent la largeur à mi-hauteur non corrigée de cette bande égale à $0,74 \text{ u. X}$. En considérant l'absorption propre dans l'anticathode, la largeur à mi-hauteur passe de $0,77 \text{ u. X}$ à $0,82 \text{ u. X}$ correspondant à $9,18 \text{ eV} \pm 0,27$.

A cette largeur apparente $9,2 \text{ eV}$ nous devrions appliquer les corrections d'effet instrumental. On sait que la largeur d'une raie X telle qu'elle est obtenue par un appareil quelconque résulte de deux contributions distinctes : la première est « la largeur vraie » et la deuxième est « la largeur instrumentale ».

Dans nos expériences, les élargissements peuvent provenir de causes diverses telles que la réflexion cristalline, les défauts de focalisation, les erreurs de réglage ou de construction du spectrographe, les diffusions parasites et les caractéristiques du microphotomètre. Mais parmi toutes ces causes d'élargissement, trois seulement paraissent importantes.

a) *Élargissement dû à la réflexion cristalline.* — A l'époque où le travail a été effectué, on ne disposait pas d'expressions satisfaisantes dans le cas des cristaux courbés, et les calculs des corrections relatifs à la réflexion cristalline dans le cas des cristaux courbés n'ont pas été effectués. On se rapportera en première approximation au calcul pour le cas des cristaux plans. La formule qui donne cet élargissement est, selon C. G. Darwin (27) :

$$\Delta\Phi = 4 \frac{|F|}{Z} \cdot \delta \cos \epsilon \cdot 2\Phi \cdot \frac{1 + \cos 2\Phi}{2}.$$

Dans cette expression Φ est l'angle de Bragg et F le facteur de structure ou le pouvoir réflecteur équivalent des Z électrons de la maille élémentaire du cristal. D'autre part, δ est donné par :

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi m^2} \quad 1 - \mu$$

où e , λ , m et c ont la même signification habituelle et n est le nombre d'électrons par centimètre cube de cristal. Dans le cas du mica muscovite ⁽¹⁾ nous avons $F/Z = \frac{220}{792}$, pour une réflexion de deuxième ordre sur les plans (201). On trouve δ égal à $4,1 \cdot 10^{-6}$, on obtient ainsi l'élargissement dû à la réflexion cristalline pour la bande $L\beta_5$ de l'or : 0,14 eV.

Il faut noter que ce résultat serait valable pour un cristal parfait plan, lorsqu'on néglige l'absorption dans le cristal et pour un faisceau incident non polarisé.

b) *Élargissement dû à l'ouverture du cristal.* — En raison de l'ouverture du cristal, la mise au point sur le cercle de focalisation n'est pas parfaite et cela donne lieu à un élargissement de la raie. Selon Mlle Cauchois (9), cet élargissement est donné par :

$$\Delta L_2 = \frac{\theta^2}{8R} \operatorname{tg}(\Phi - \alpha)$$

où θ est l'ouverture linéaire utile du cristal, Φ l'angle de Bragg, α l'inclinaison des plans réticulaires et R le rayon de courbure du cristal.

Dans notre cas l'ouverture du cristal était ~ 9 mm. Nous avons ainsi : $\Delta L_2 \simeq 0,008$ mm $\simeq 0,54$ eV.

c) *Élargissement dû à la hauteur du cristal.* — La hauteur du cristal peut produire un élargissement d'une raie spectrale qui est, comme l'a montré Mlle Cauchois (10), donné par :

$$\Delta L_3 = \frac{h^2 \operatorname{tg} \Phi}{8R \cos^2 \Phi}$$

h étant la hauteur du cristal, dans notre cas ~ 10 mm. Cette formule est valable pour du rayonnement venant de toutes les directions. Pour une source à peu près linéaire perpendiculaire aux génératrices du cristal, comme c'est le cas ici elle surestime l'élargissement. Elle permet, tout de même, un calcul approché : $\Delta L_3 \simeq 0,011$ mm $\simeq 0,75$ eV.

Nous ne savons pas exactement comment appliquer ces corrections à la largeur apparente. Il faut trouver une fonction instrumentale plausible qui permettrait de rendre compte de la forme réelle de la raie. Si l'allure véritable de la raie correspond à une fonction $f(x)$ et si le spectrographe, en raison des diverses causes d'élargissement que nous venons de discuter, enregistre une raie de largeur propre négligeable sous une forme $g(x)$, on peut écrire pour la fonction de la raie telle qu'elle est enregistrée :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)g(x - \xi) d\xi.$$

(1) L'auteur remercie Mme M. Barlier pour les calculs de F/Z .

On ne connaît pas la forme de g_{or} : on ne sait donc pas de quelle façon chacune des causes d'élargissement contribue à l'élargissement total. Nous sommes donc obligés d'appliquer les corrections d'une manière un peu arbitraire.

Or, selon Mlle Cauchois, dans presque tous les cas, l'élargissement dû à la hauteur du cristal recouvre celui dû à l'ouverture du cristal. Si nous enlevons de la largeur apparente, 9.2 eV, les élargissements instrumentaux estimés, nous obtenons environ 8.3 eV, mais cette valeur n'a pas grand sens. La largeur corrigée donnée par Richtmyer, Barnes et Ramberg est de 7.6 eV.

Nous trouvons que la bande $L\beta_5$ corrigée pour l'absorption propre est légèrement asymétrique : elle est un peu plus large vers les grandes énergies.

On définit habituellement l'indice d'asymétrie comme le rapport à mi-hauteur de la largeur du côté des petites énergies du sommet d'une raie à la largeur du côté des grandes énergies. Pour la bande $L\beta_5$ de l'or cet indice d'asymétrie serait de 0.9. Notons que pour la transition analogue $L\beta_2$ de l'argent, L. G. Parratt 65 donne un indice d'asymétrie égal à 0.9.

G) Largeur de la discontinuité L_{III} . — Pour pouvoir obtenir la largeur de la discontinuité L_{III} , nous avons calculé les coefficients d'absorption au voisinage de cette discontinuité. Les spectres ont été étudiés par transmission avec les plans (201) du mica, en utilisant la réflexion en deuxième ordre. En nous plaçant dans la partie linéaire de la courbe d'étalonnage de l'émulsion photographique de part et d'autre de la discontinuité principale, nous sommes remontés aux valeurs des coefficients d'absorption μ_{or} . Le spectre correspondant à la figure 11 a été obtenu avec un écran absorbant d'or laminé d'épaisseur environ 3.5 microns. Comme il n'a pas été possible de mesurer avec une grande précision l'épaisseur de cet écran, les valeurs des coefficients d'absorption ne sont pas très rigoureuses.

On voit que la forme générale de la discontinuité sur la courbe de variation du coefficient d'absorption ressemble à celle que nous avons donnée à partir des microphotogrammes (fig. 3). Nous retrouvons sur cette courbe les mêmes structures du côté des grandes énergies de la discontinuité principale à des distances presque identiques à celles données dans le tableau III : les maxima d'absorption correspondent évidemment aux minima d'intensité transmise, donc aux minima de la courbe microphotométrique.

Richtmyer, Barnes et Ramberg ont suggéré que la largeur d'un niveau interne est donnée par la largeur de la discontinuité d'absorption correspondante ; ils ont indiqué comment l'évaluer. En pratique, la détermination de la largeur d'une discontinuité comme L_{III} devient

difficile à cause des structures proches. Dans la figure 11, nous avons ajusté les courbes pointillées vers les grandes énergies d'après la forme de la partie al , l étant le milieu de la partie linéaire de la discontinuité observée; l' et l'' deviennent alors les points d'inflexion des courbes ac et ad .

Malgré l'arbitraire de la méthode, nous mesurerons la largeur de la discontinuité L_{III} , comme l'ont fait Richtmyer, Barnes et Ramberg, à partir de la courbe ac . La distance horizontale entre les points P et Q situés à $1/4$ et $3/4$ de la distance verticale entre c et a nous donne la

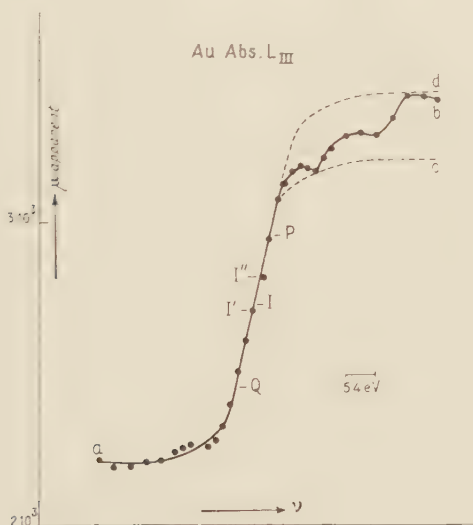


Fig. 11.

largeur de la discontinuité. Nous trouvons ainsi la largeur non corrigée de la discontinuité L_{III} égale à $5,40 \text{ eV} \pm 0,27$. En appliquant les mêmes corrections d'effet instrumental qui ont été évaluées dans le cas de la bande d'émission $L\beta_5$, nous obtiendrions environ $4,5 \text{ eV}$. D'après Richtmyer, Barnes et Ramberg, les largeurs, non corrigées et corrigées, de cette discontinuité sont respectivement $5,1$ et $4,4 \text{ eV}$.

Section 2. — Discussion.

H) Schéma des transitions d'émission et d'absorption. — Dans l'or, les états occupés les plus extérieurs sont les états $5d$ (O_{IV} , ν), complètement remplis par 10 électrons et l'état $6s$ (P_I) qui contient un

seul électron. La bande d'émission $L\beta_5$ du métal correspond à la transition d'un électron de cette distribution extérieure élargie, vers l'état interne $2p_{3/2}$ (L_{III}).

On calcule habituellement les niveaux d'énergie des atomes lourds en prenant la fréquence de la discontinuité d'absorption L_{III} comme référence. Dans le cas des solides la fréquence de la discontinuité L_{III} ne correspond pas à l'énergie de transfert de l'électron $2p_{3/2}$ à l'infini, mais probablement à son transfert vers un état inoccupé de la bande de conductibilité de symétrie convenable. On suppose généralement pour les éléments lourds, d'après le travail de Richtmyer, Barnes et Ramberg, que la discontinuité d'absorption L_{III} représente une transition vers un état juste au-dessus de la limite de Fermi. Dans le cas de l'or, cela paraît vraisemblable parce que la surface de Fermi dans les métaux nobles doit avoir, selon J. Friedel (33), la symétrie d à cause de l'hybridation des états $5d$ et $6sp$. Nous admettrons donc que l'absorption L_{III} dans l'or représente la transition d'absorption d'un électron $2p_{3/2}$ vers la limite de Fermi.

Nous comparons dans le tableau VIII les énergies des discontinuités d'absorption obtenues expérimentalement dans ce travail avec les valeurs des niveaux d'énergie correspondants de l'or, calculées par Mlle Y. Cauchois (15) à l'aide de l'absorption L_{III} et des raies d'émission.

On voit que les différences ΔE entre les énergies des absorptions observées et les niveaux d'énergie correspondants calculés sont négligea-

TABLEAU VIII

Energie de l'absorption (eV)		Niveau d'énergie (eV)		ΔE	
}	L_I	14 361,7	L_I	14 353	8,7
	L_I	14 351,4			
	L_{II}	13 734,3	L_{II}	13 733	1,3
	L_{III}	11 919,2	L_{III}	(11 919)	—
	M_{III}	2 743,5	M_{III}	2 745	1,5
{	M_{IV} (A)	2 306,6	M_{IV}	2 294	12,6
	M_{IV} (B)	2 316,6			22,6
	M_{IV} (C)	2 324,8			30,8
{	M_V (A)	2 220,1	M_V	2 208	12,1
	M_V (B)	2 230,9			22,9
	M_V (C)	2 040,6			32,6

bles pour les discontinuités L_{II} et M_{III} , devant les erreurs possibles dans les calculs des niveaux d'énergie. Il apparaît donc que ces absorptions représentent aussi des transitions vers la limite de Fermi. Ceci est vraisemblable parce que les niveaux initiaux dans ces deux absorptions sont des états p , comme pour l'absorption L_{III} .

On a souvent discuté l'origine de la discontinuité L_I pour les métaux lourds. Comme nous avons résolu cette discontinuité en deux chutes L_I et L'_I et puisque la différence ΔE est négligeable pour la chute L_I , il semble que l'absorption L_I représente une transition d'un électron $2s$ vers la limite de Fermi. Cela devient possible à cause de l'hybridation $6p$ à la surface de Fermi. Quant à la chute L'_I , elle représenterait la transition d'absorption vers un état $6p$ inoccupé, environ 10 eV (distance L_I à L'_I) au-dessus de la surface de Fermi.

On sait depuis longtemps qu'il existe pour certains atomes une différence entre les valeurs calculées des niveaux M_{IV} et M_V et les énergies des discontinuités M_{IV} et M_V observées; cette anomalie a été discutée longuement. J. W. McGrath (57) a tenté d'expliquer cette anomalie en supposant que dans ces absorptions l'électron $3d$ est éjecté dans un « niveau du cristal ». Mlle Y. Cauchois (19) a suggéré que, la probabilité de transition des électrons M_{IV} ou M_V vers la limite de Fermi étant relativement très faible, les absorptions M_{IV} et M_V ont surtout lieu vers les états $5f$ localisés très au-dessus de la surface de Fermi. Les calculs théoriques des positions des bandes $5f$ dans les atomes lourds ont été effectués par J. Friedel (33) en employant la méthode Wigner-Seitz; les valeurs théoriques s'accordent plus ou moins bien avec les résultats expérimentaux antérieurs.

Comme nous l'avons dit, l'étude des formes des discontinuités M_{IV} et M_V montre qu'elles se décomposent en trois chutes successives. On observe dans le tableau VIII que les différences ΔE sont considérables pour les trois chutes des discontinuités M_{IV} et M_V . Les différences ΔE pour $M_{IV}(A)$ et $M_V(A)$ sont de l'ordre de 12 eV. Nous pensons que ces absorptions $M_{IV}(A)$ et $M_V(A)$ représentent les transitions vers $6p$. Rappelons que la position du milieu de la bande $6p$ a été trouvée à environ 10 eV au-dessus de la surface de Fermi d'après l'absorption L'_I . Les absorptions $M_{IV}(B)$ et $M_V(B)$ indiquent probablement des transitions vers l'état $6d$ plus ou moins mêlé avec l'état $5f$. Les absorptions $M_{IV}(C)$ et $M_V(C)$, chutes principales des discontinuités M_{IV} et M_V , représenteront alors des transitions des électrons $3d$ vers $5f$. Les mesures des absorptions $M_{IV}(C)$ et $M_V(C)$ nous donnent directement la région de forte densité f dans la distribution des états inoccupés. La distance moyenne observée, 31,7 eV, entre ces absorptions et la limite de Fermi, est en bon accord avec le calcul théorique (30,0 eV) pour l'or, de J. Friedel.

Nous montrons dans la figure 12 le schéma des transitions d'émission et d'absorption que nous venons de discuter. Dans cette représentation, l'énergie est à l'échelle à partir seulement de la surface de Fermi.

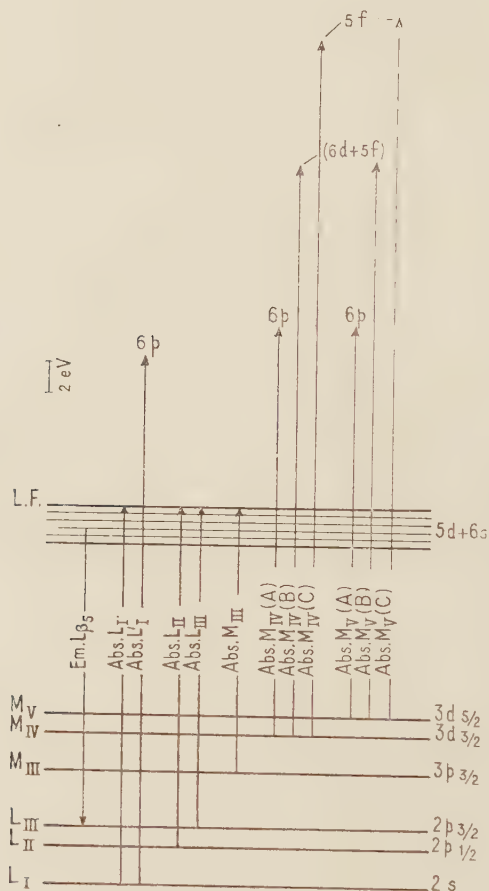


Fig. 12.

1) **Emission $L\beta_5$ et forme de la bande de conductibilité occupée.** — La bande d de l'or est étroite, elle a une densité très élevée avec 10 électrons. Cette bande d est entièrement recouverte par la bande s , large, de densité relativement faible avec un seul électron. L'émission $L\beta_5$ observée expérimentalement doit fournir des informations sur la répartition des états d'énergie dans cette distribution complexe, plus ou moins hybridée.

Dans le cas de la bande d'émission d'un élément léger, le niveau interne est bien défini et sa largeur propre est souvent négligeable devant la largeur de la distribution des niveaux extérieurs. Mais dans le cas des éléments lourds, comme pour l'or, le niveau interne n'est plus étroit et peut avoir une largeur propre considérable. Pour se rendre compte de la forme réelle de la distribution des électrons extérieurs, on devrait corriger la bande d'émission X observée pour l'effet du niveau interne. De toute façon, même si l'on avait une telle courbe, elle n'indiquerait pas rigoureusement la densité des états $N(E)$, puisque la probabilité de transition vers un état p n'est pas la même pour les électrons d et s .

Pour une transition d'émission on écrit, en général :

$$I(\nu) \propto p(E) \cdot N(E).$$

Pour la bande d'émission L_{III} on peut écrire :

$$I(\nu) \propto [N_s(E) + x \cdot N_d(E)],$$

$x = \frac{p_{d \rightarrow p}}{p_{s \rightarrow p}}$ étant un coefficient inconnu. Nous admettrons que la fréquence dans la même bande d'émission ne varie pas sensiblement autour de la fréquence moyenne.

Malgré ces difficultés, on peut se faire une idée approximative de la largeur à mi-hauteur de la bande de conductibilité occupée. On sait que la largeur à mi-hauteur d'une raie peut être représentée comme la somme des largeurs des deux niveaux entre lesquels se fait la transition qui lui donne naissance. Ainsi :

$$\Gamma_{AB} = \Gamma_A + \Gamma_B.$$

Cette formule simple est valable quand la distribution d'énergie dans les deux niveaux A et B est lorentzienne. Il est possible d'admettre que la forme d'un niveau interne est lorentzienne, puisque théoriquement la forme d'un niveau atomique simple l'est aussi. Bien que la distribution d'énergie extérieure soit complexe et que sa forme ne soit pas donnée par une courbe de Lorentz, on peut avoir une idée de la largeur à mi-hauteur sans introduire une erreur importante en appliquant cette formule dans le cas de la bande $L\beta_5$ de l'or. Nous avons alors :

$$\Gamma_{L\beta_5} = \Gamma_{L_{III}} + \Gamma_c.$$

On a ainsi la largeur à mi-hauteur de la bande occupée égale à 3.8 eV. Etant donné que la contribution de la transition $s \rightarrow p$ est faible devant celle de $d \rightarrow p$, il est bien possible que Γ_c donne simplement la largeur à mi-hauteur de la bande $5d$ seule.

Il est intéressant de comparer cette largeur à mi-hauteur de la distribution d'énergie extérieure occupée de l'or obtenue à partir des spec-

tres L avec des largeurs trouvées à partir des spectres X des autres séries. H. Sauvenier (77) a mesuré les largeurs des bandes d'émission correspondant aux transitions $N_{VI, VII} - O_{IV, V}$ et $O_I - O_{IV, V}$ de l'or ; les largeurs sont respectivement 10 et 9 eV. Pour calculer les largeurs de la bande extérieure nous prenons les largeurs des niveaux internes données par Richtmyer, Barnes et Ramberg (1). Nous avons :

$$\begin{array}{ll} \Gamma_c = (10 - 5,4) = 4,6 \text{ eV} & \text{d'après } N_{VI, VII} - O_{IV, V} \\ \Gamma_c = (9 - 5,8) = 3,2 \text{ eV} & \text{d'après } O_I - O_{IV, V}. \end{array}$$

La valeur moyenne 3,9 eV est en bon accord avec la valeur 3,8 eV obtenue dans ce travail.

Nous discuterons maintenant le problème de déterminer la largeur totale à la base de la bande d'émission. Dans le cas des éléments légers où la largeur du niveau interne est négligeable, cette largeur à la base des bandes d'émission a été très souvent comparée avec la largeur de la bande des électrons libres de la théorie de Fermi-Sommerfeld donnée par l'équation :

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}$$

où n est le nombre d'électrons par centimètre cube et h et m ont la signification habituelle.

Nous rencontrons deux difficultés importantes dans la détermination de la largeur totale à la base de la bande L_{β_5} de l'or.

a) Il est difficile pratiquement de définir la limite de la bande d'émission du côté des grandes énergies pour trois causes : l'existence des satellites, l'effet du niveau interne et l'effet instrumental. Aussi pour situer cette limite, nous avons utilisé la position du niveau de Fermi comme donnée par la discontinuité d'absorption L_{III} .

b) On observe que la bande d'émission de l'or comporte des singularités vers les faibles énergies. L'existence de l'élargissement monotone vers les faibles énergies est bien connue dans les bandes d'émission des éléments légers. Plusieurs auteurs en ont déjà recherché l'origine. Nous citerons en particulier l'interprétation à l'aide d'un effet Auger due à H. W. B. Skinner (80). P. T. Landsberg (54) a donné les calculs théoriques de l'élargissement dû à l'effet Auger pour la bande d'émission L_{III} du sodium. Plus récemment S. Raimès (69), appliquant la théorie de D. Bohm et D. Pines (6) au calcul de la densité électronique du sodium, du magnésium et de l'aluminium, a fait ressortir un élargissement analogue vers les faibles énergies.

H. Jones, N. F. Mott et H. W. B. Skinner (46), puis J. Farineau (28) ont montré théoriquement qu'au début d'une bande L_{II} ou L_{III} , $N(E)$

(1) Ces auteurs donnent deux valeurs pour la largeur du niveau O_I , 5,8 et 8,7 eV. La valeur 8,7 eV paraît trop grande.

devait être proportionnelle à $E^{1/2}$. Nous pouvons définir une limite de la bande d'émission vers les petites énergies en appliquant la loi $E^{1/2}$. On pourrait ainsi corriger la courbe d'émission observée vers les faibles énergies mais, dans sa discussion, Raimes a montré qu'en définissant ainsi la limite de la bande, on risque de négliger une partie de la courbe N E). Raimes a suggéré que la limite vers les petites énergies est mieux fixée par l'extrapolation linéaire de la partie de la courbe d'émission représentative des fortes intensités. La largeur d'une bande d'émission ainsi mesurée est appelée la « largeur empirique ».

Nous mesurerons donc cette largeur à la base de la bande $L\beta_5$ entre les points A et B (fig. 10). Nous la trouvons égale à 13,5 eV environ, mais nous ne savons pas comment appliquer à cette largeur observée les corrections pour la largeur du niveau interne et pour l'élargissement dû à l'effet instrumental. Ces corrections doivent être importantes dans notre cas.

J, Structures d'absorption. — Les structures d'absorption dans les solides sont expliquées généralement par la théorie de Kronig (50). Cette théorie fait appel aux conceptions modernes de F. Bloch et de L. Brillouin du comportement des électrons dans les solides. On peut dire schématiquement que les structures d'absorption sont dues aux interférences des ondes électroniques, associées aux photoélectrons, qui subissent des diffusions cohérentes dans le cristal qui contient l'atome absorbant. On considère le cristal absorbant comme un système de potentiel périodique. Ainsi un électron éjecté d'une couche profonde, K par exemple, après avoir reçu du quantum incident une énergie cinétique $h\nu - K$, ne peut pas se propager suivant une direction déterminée dans le cristal lorsque cette énergie a certaines valeurs. De façon générale, la propagation de l'onde associée au photoélectron est interdite à peu près dans les directions pour lesquelles les équations de Laue sont satisfaites dans le cristal. Il en résulte alors un spectre d'énergies alternativement permises et interdites. Chacune de ces bandes d'énergie a une valeur définie. En prenant comme zéro des énergies le potentiel moyen de la théorie des électrons libres, les énergies moyennes des bandes interdites sont données pour un cristal cubique par la relation :

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

où a est le côté du cube. On fera $n^2 = h^2 + k^2 + l^2$, h, k, l étant les indices de Miller qui caractérisent un plan cristallographique.

Ainsi, selon la théorie de Kronig, la structure d'absorption dépend directement de la structure cristalline ; elle ne dépend pas directement de l'atome absorbant, donc elle n'est pas une propriété atomique.

De nombreuses expériences montrent cependant que les structures d'absorption proches de la discontinuité ne dépendent pas seulement

de la structure cristalline, mais que pour les interpréter on doit aussi tenir compte des fonctions d'onde de l'atome absorbant, tandis que les structures lointaines peuvent être assez bien interprétées à l'aide de la théorie de Kronig.

Pour expliquer les structures secondaires proches de la discontinuité K, T. Hayasi (40) a suggéré que les fluctuations du coefficient d'absorption peuvent être considérées comme une série de maxima d'absorption superposée à la courbe d'absorption. Selon ce point de vue, les maxima secondaires représentent des transitions dans lesquelles l'état final de l'électron photoélectrique éjecté d'un niveau interne est un état quasi-stationnaire. De tels états sont créés lorsque les ondes associées au photoélectron forment des états stationnaires dans le voisinage immédiat de l'atome duquel un électron a été éjecté.

Pour l'absorption K, puisque l'état initial est un état s , Hayasi considère que l'état final doit avoir une symétrie p . Il suppose ensuite que l'électron éjecté est attrapé et localisé dans une région contenant un petit nombre de plans du réseau. On peut alors penser que l'électron dans l'état p sera réfléchi sur une paire de plans perpendiculaires à la direction de propagation. L'électron effectue un va-et-vient entre ces plans et est ainsi localisé autour de l'atome absorbant. L'énergie de l'état final est donnée par la connaissance des plans participant à la localisation de l'électron.

Il est intéressant de noter que, lorsque Kronig trouve un état final interdit et par conséquent un minimum dans l'absorption, Hayasi donne un état lié permis et donc un maximum d'absorption. Puisque Hayasi emploie des états quasi-stationnaires, on peut attendre que sa théorie s'accordera mieux avec les expériences que la théorie de Kronig tout près de la discontinuité d'absorption. La théorie de Hayasi n'est pas étendue aux spectres L, M, etc.

Il n'est pas possible d'appliquer rigoureusement ces théories aux structures secondaires observées pour les discontinuités de l'or. Nous pouvons, cependant, supposer que, dépendant du caractère du niveau interne duquel l'électron est éjecté, la courbe d'absorption dans le proche voisinage de la discontinuité reflète la variation de densité $N(E)$ des états du solide dans la région des états inoccupés. Dans ce sens, le spectre d'absorption nous fournit des informations complémentaires de celles obtenues au moyen du spectre d'émission. Les structures lointaines montrées dans la figure 6 donneraient les énergies interdites du cristal selon la théorie de Kronig.

Il est intéressant de comparer la position des maxima d'absorption que nous observons dans les spectres X avec la valeur des pertes d'énergie subies par des électrons à la traversée de feuilles minces d'or. Dans le tableau IX, nous avons indiqué les positions des maxima d'absorption des discontinuités M_{III} et L_{III} à côté des valeurs expérimentales des pertes d'énergie des électrons obtenues par B. Gauthé (35)

dans ce laboratoire. Pour cette comparaison, nous repérons la position des maxima d'absorption non pas par rapport à la discontinuité principale elle-même, mais par rapport au sommet de la bande d'émission X correspondante, ainsi que l'a proposé B. Gauthé. On voit que la concordance est assez bonne entre les pertes d'énergie et les structures d'absorption que nous avons observées, compte tenu de la précision des mesures. On remarquera que nous n'avons pas trouvé deux maxima d'absorption correspondant à deux pertes d'énergie données par B. Gauthé; pour la dernière, c'est probablement par suite de l'affaiblissement des structures lointaines.

Les pertes d'énergie des électrons dont la valeur concorde avec la position des maxima d'absorption X proviendraient de l'excitation de transitions électroniques interbandes vers des états normalement occupés, par suite de chocs individuels entre un électron incident et l'électron heurté appartenant au métal. Indiquons cependant que certaines de ces pertes d'énergie pourraient aussi provenir d'un processus plus

TABLEAU IX
Valeurs en eV.

Perte d'énergie des électrons (d'après B. Gauthé)	Maximum d'absorption $M_{III}^{(1)}$	Maximum d'absorption $L_{III}^{(1)}$
6,6	(2,9 + 5) = 7,9	—
15,5	(8,4 + 5) = 13,4	(10,0 + 5) = 15,0
20,4 ± 1	—	—
23,8 ± 0,7	(17,7 + 5) = 22,7	(20,0 + 5) = 25,0
35 ± 2	(31,2 + 5) = 36,2	(31,3 + 5) = 36,3
44 ± 2	—	—

(¹) Minimum sur les courbes microphotométriques.

complexe dans lequel l'excitation des oscillations du plasma accompagnerait une transition électronique individuelle, par suite de la création d'une lacune dans la bande de conductibilité (d'après J. Friedel, voir *Thèse Gauthé*).

Les pertes d'énergie des électrons dont la valeur ne correspond pas à la position d'un maximum d'absorption X, traduiraient alors, dans l'interprétation donnée par Gauthé, l'excitation directe des oscillations collectives du plasma. Ces oscillations ont été tout particulièrement étudiées d'un point de vue théorique par D. Pines et D. Bohm (6).

K) Courbe de densité des états de l'or. — Nous allons tracer maintenant la courbe de densité des états de l'or. Une courbe analogue a été proposée par Mlle Cauchois (18) pour le cuivre d'après l'étude des spectres K et L.

Aucun calcul théorique de la structure des bandes de l'or n'a été fait jusqu'à maintenant, bien que de nombreux théoriciens en aient effectué pour le cuivre. La structure électronique du cuivre a été étudiée par H. Krutter (51) et par J. C. Slater (81) à l'aide de la méthode de Wigner-Seitz. L'allure de la courbe de variation des densités d'états avec l'énergie obtenue par ces auteurs est bien connue; elle a été souvent citée pour prédire un dédoublement de la bande *d*. Les calculs de Krutter et Slater furent étendus par E. Rudberg et J. C. Slater (73) pour les bandes inoccupées vers les grandes énergies.

Les calculs de D. J. Howarth (41) pour le cuivre à l'aide de la méthode cellulaire suggèrent que la bande *3d* a une largeur de 3,46 eV et que la surface de Fermi située dans la bande *4s* est à 3,7 eV au-dessus du sommet de la bande *3d*. Plus récemment, cet auteur (42) a confirmé la valeur de la largeur de la bande *3d*, en utilisant la méthode des ondes planes modifiées. On croit généralement que la structure prévisible pour les bandes de l'or ressemblerait à celle du cuivre.

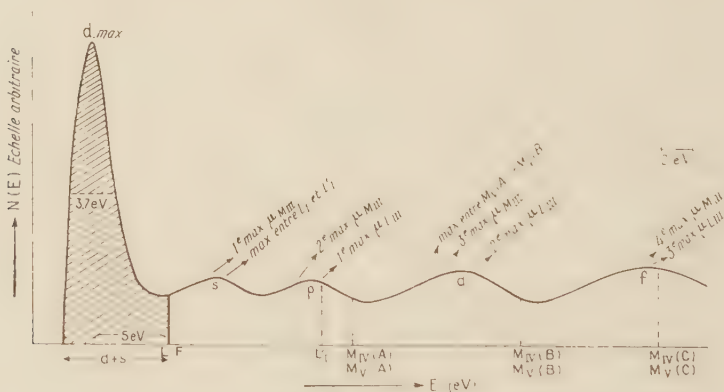


Fig. 13.

W. W. Beeman et H. Friedman (5) ont discuté leurs résultats sur les spectres d'émission et d'absorption K du cuivre en relation avec le travail théorique de Krutter, Rudberg et Slater et ont trouvé un très bon accord, surtout en ce qui concerne les bandes inoccupées. Le travail de Mlle Cauchois sur les spectres L du cuivre, dont la dispersion en énergie est bien meilleure, montre cependant que l'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas satisfaisant. Il faut noter en particulier qu'aucun travail expérimental n'a montré le dédoublement de la bande *d* comme cela a été prédit par les théoriciens.

Il est difficile de tracer une courbe donnant l'allure générale de la variation de la densité des états pour la bande de conductibilité de l'or, vu la complexité de l'interprétation exacte des résultats expérimentaux. Cependant, nous avons essayé d'obtenir une telle courbe à partir des caractéristiques principales des spectres de l'or (fig. 13), qui doit être regardée comme approximative. La forme générale de cette courbe est à peu près la même que celle de la courbe de densité des états proposée par Mlle Cauchois pour le cuivre. Nous trouvons sur la courbe de l'or le premier maximum dans la région inoccupée à environ 3 eV de la limite de Fermi.

L) Absorption optique de l'or. — Il a été suggéré par N. F. Mott et H. Jones (63) que certaines caractéristiques de la courbe de l'absorption optique d'un métal peuvent être interprétées comme étant dues aux transitions des électrons de conductibilité vers des états d'excitation dans le schéma de la structure des bandes. On appelle ce phénomène « effet photoélectrique interne ».

Selon J. Friedel (31) l'interprétation simple de Mott et Jones doit être modifiée pour l'énergie de Coulomb du trou dans la bande *d* créé par l'absorption d'un photon. Nous pouvons cependant faire une comparaison approximative entre les absorptions optiques et les structures des bandes de l'or. Notons que, pour le cuivre et l'argent, Mlle Cauchois (18, 19) a trouvé un bon accord entre les structures des bandes et l'absorption optique de ces métaux.

C. F. E. Simons (79) a observé deux maxima d'absorption optique pour l'or, l'un à environ $32\,000\text{ cm}^{-1}$ (4,0 eV) et l'autre à $75\,000\text{ cm}^{-1}$ (9,3 eV) ; il les a interprétés comme dus respectivement aux transitions $6s - 6p$ et $5d - 6p$. F. Goos (37) a trouvé un autre maximum d'absorption optique à environ $26\,000\text{ cm}^{-1}$ (3,2 eV). Nous pensons que l'absorption optique à $32\,000\text{ cm}^{-1}$ correspond à la transition d'un électron *d* vers la limite de Fermi. Les deux autres absorptions à $26\,000\text{ cm}^{-1}$ et $75\,000\text{ cm}^{-1}$ représenteraient des transitions des électrons de conductibilité près de la limite de Fermi vers le premier et le deuxième des maxima inoccupés dans notre schéma des bandes, situés à environ 3 et 9 eV de la surface de Fermi.

Spectres du palladium.

Section I. — Résultats expérimentaux.

A) Discontinuité d'absorption K. — La forme de la discontinuité K du palladium pur est indiquée dans la figure 14.

On voit que cette discontinuité se décompose en deux chutes, K_1 et K_2 (tableau X). On sait depuis longtemps que les discontinuités K des élé-

ments de transition légers, ainsi que celle du cuivre, tombent en deux temps; mais celle du palladium n'avait jamais été résolue jusqu'à présent. P. A. Ross (72) qui a étudié la forme de l'absorption K du palladium, avec un spectromètre à deux cristaux, n'a pas résolu cette discontinuité.

TABLEAU X

	λ (u. X)	ν/R	E (eV)
Abs. K_1	$508,25 \pm 0,05$	1 793,0	$24\,340 \pm 2$
Abs. K_2	$507,95 \pm 0,05$	1 794,0	$24\,354 \pm 2$

Nous avons observé quelques structures d'absorption du côté des grandes énergies de la discontinuité principale (voir fig. 14). Les maxima sont situés à 30 eV, 41 eV et 71 eV environ et les minima à 27 eV, 36 eV, et 51 eV de l'absorption K_1 .



Fig. 14.

Ross obtient 22 eV pour la largeur de cette discontinuité, mais il nous semble que la largeur du niveau K est donnée plus correctement par la largeur de la chute K_1 . Nous n'avons pas transformé nos courbes d'absorption K du palladium en courbe de variation du coefficient d'absorption. On peut néanmoins faire une estimation approximative de la largeur de la chute K_1 sur des courbes microphotométriques. Nous trouvons ainsi que la largeur du niveau K du palladium est environ 7,5 eV. B. G. Gokhale (36) donne les largeurs des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$: 8,44 et 8,39 eV, ce qui montre que les largeurs des niveaux L_{II} et L_{III} doivent être de l'ordre de 1 eV. Nous verrons

plus loin que ceci est bien vérifié d'après les spectres L.

B) Discontinuités d'absorption L. — Nous indiquons les formes moyennes des trois discontinuités d'absorption dans les figures 15, 16 et 17, obtenues à partir des microphotogrammes de grandissement 7; les clichés correspondants ont été pris en deuxième ordre avec un écran absorbant de palladium évaporé d'épaisseur 0,8 micron environ.

Comme il a été montré (21, 67), l'aspect d'une discontinuité d'absorption, dans le cas où se présente une raie blanche, dépend de l'épaisseur de l'écran absorbant. Nous discuterons plus tard en détail la forme de la discontinuité L_{III} du palladium, obtenue avec des écrans d'épaisseurs différentes. Nous remarquerons dans les figures 15, 16 et 17 que les discontinuités L_{II} et L_{III} montrent des raies blanches, tandis que la discon-

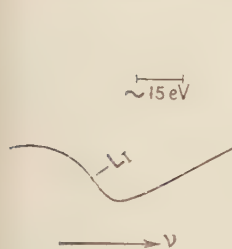


Fig. 15.

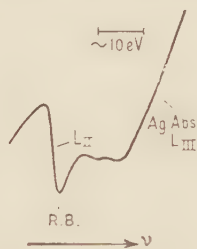


Fig. 16.

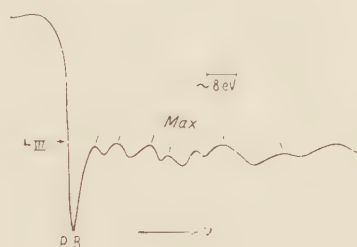


Fig. 17.

tinuité L_I n'en présente pas. La forme de la discontinuité L_I du palladium n'avait pas été donnée jusqu'à maintenant. Il est sans doute difficile de l'observer à cause de l'effet Auger qui élargit le niveau L_I .

Nous avons trouvé des structures d'absorption prononcées vers les grandes énergies de la discontinuité L_{III} . Elles ont été mesurées, à $\pm 0,8$ eV près, jusqu'à 70 eV environ de la discontinuité. Sand-

TABLEAU XI

Structure	Distance à partir de L_{III}		Structure	Distance à partir de L_{III}	
	ΔeV (l'auteur)	ΔeV (Sandström)		ΔeV (l'auteur)	ΔeV (Sandström)
Min (R. B.).	2,0	1,7	Max.	40,6	42
Max.	6,6	7,3	Min.	49,3	52
Min.	8,9	—	Max.	58,5	—
Max.	12,1	—	Min.	63,4	—
Min.	14,9	15,4	Max.	70,6	—
Max.	20,7	—	Min.	—	—
Min.	22,9	—	Max.	—	80
Max.	25,2	25,5	Min.	—	93
Min.	29,8	30,1	Max.	—	123
Max.	32,4	—	Min.	—	138
Min.	35,0	—			

ström (75) donne des structures d'absorption pour cette discontinuité jusqu'à 140 eV environ. Nous avons résolu plusieurs nouvelles structures, qui n'ont pas été signalées dans le travail antérieur de Sandström (voir tableau XI).

Sandström indique aussi plusieurs structures d'absorption lointaines pour les discontinuités L_I et L_{II} . Nous n'avons pas pu observer ces structures pour la discontinuité L_I . La discontinuité L_{II} est accompagnée de structures d'absorption, mais leurs positions et leurs formes sont faussées par la proximité de l'absorption L_{III} de l'argent contenu dans l'émulsion du film photographique. Nous nous refuserons alors à en donner les mesures. Comme Sandström avait utilisé la méthode photographique, ses mesures elles aussi doivent être gênées par cet effet. On le voit, d'ailleurs, sur sa courbe d'absorption L_{II} du palladium.

C) **Bande d'émission $L\beta_2$.** — Les spectres d'émission ont été pris sous différentes tensions, de 4 800 à 8 000 volts et avec des temps de pose variés. Afin d'essayer de tenir compte de l'absorption propre dans l'anticathode, nous avons pris ces spectres avec des anticathodes de pentes différentes (10°, 20° et 30°).

Nous trouvons, vers les grandes énergies par rapport au sommet de l'émission $L\beta_2$ et très près de celui-ci, plusieurs maxima secondaires d'intensité dus à des satellites qui compliquent sa forme. La structure de ces satellites semble être beaucoup plus complexe que ne l'avaient signalé F. K. Richtmyer et R. D. Richtmyer (71). En effet ces auteurs donnent dans cette région la mesure d'une seule raie hors-diagramme (λ 3 895,3 u. X). Nous indiquons dans le tableau XII les mesures du maximum de la bande $L\beta_2$ et de ses proches satellites, ainsi que les mesures antérieures de P. Haglund et de F. K. Richtmyer et R. D. Richtmyer pour comparaison.

TABLEAU XII

		λ (u. X)	ν/R	E (eV)
D'après Haglund	$L\beta_2$. . .	3 900,8	233,61	—
D'après Richtmyer et Richtmyer	$L\beta_2$. . .	3 900,7	233,62	—
L'auteur	$L\beta_2$. . .	3 900,9 $\pm$ 0,2	233,61	3 171,2 $\pm$ 0,2
	I satellite.	3 896,7 $\pm$ 0,8	233,86	3 174,6 $\pm$ 0,7
	II satellite.	3 895,2 $\pm$ 0,8	233,95	3 175,0 $\pm$ 0,7
	III satellite.	3 891,8 $\pm$ 0,8	234,15	3 178,6 $\pm$ 0,7
	IV satellite.	3 887,5 $\pm$ 0,8	234,71	3 180,2 $\pm$ 0,7

Notre valeur du maxima de la bande $L\beta_2$ est en bon accord avec les mesures antérieures. La mesure du satellite II s'accorde bien avec la raie hors-diagramme λ 3895,3 u. X donnée par Richtmyer et Richtmyer. Les autres satellites très proches de la bande $L\beta_2$ du palladium que nous avons observés n'ont pas été mis en évidence dans les travaux antérieurs. Cependant, Richtmyer et Richtmyer en ont signalé d'autres (λ 3869,9, λ 3863,2, λ 3857,8 et λ 3850,2 u. X) situés plus loin de la bande principale $L\beta_2$.

D) **Forme et largeur de la discontinuité $L_{III}^{(1)}$.** — Nous avons fait une analyse systématique de la forme de la discontinuité L_{III} du palladium avec des écrans absorbants d'épaisseurs différentes, comprises entre 0,04 et 3,2 microns. Nous avons préparé (par évaporation sous vide sur des plaquettes de béryllium) des écrans jusqu'à l'épaisseur de 1,5 micron; leur épaisseur a été évaluée par pesée. D'autres écrans plus épais ont été obtenus par laminage.

La discontinuité d'absorption L_{III} et la bande d'émission $L\beta_2$ ont été enregistrées en deuxième ordre sur deux hauteurs différentes d'un même cliché. La longueur d'onde du sommet d'émission sert de référence. Nous avons toujours utilisé dans cette étude une feuille de béryllium de 0,05 mm d'épaisseur comme fenêtre du tube à rayons X. Elle absorbe préférentiellement le rayonnement de longueur d'onde double qui se superpose à celui à l'étude.

Nous avons observé, sur les clichés originaux obtenus avec des écrans suffisamment épais, un déplacement apparent de la discontinuité L_{III} vers les petites énergies. Ce déplacement entraîne un décalage entre la discontinuité d'absorption et le bord d'émission L_{III} . La diminution de l'épaisseur de la couche absorbante de palladium ramène la discontinuité d'absorption presque sur le bord d'émission. Un phénomène analogue a été précédemment signalé dans ce laboratoire pour le nickel (18) (21).

Nous avons calculé les valeurs du coefficient d'absorption $\mu(\eta)$, valeurs non corrigées pour le pouvoir de résolution fini de l'appareil, pour plusieurs écrans absorbants. Nous indiquons dans la figure 18 trois courbes pour le coefficient d'absorption de la discontinuité L_{III} obtenues avec des écrans absorbants d'épaisseur 0,04, 1,4 et 3,2 microns.

Nous retrouvons, dans la limite des erreurs, les mêmes valeurs du coefficient d'absorption des deux côtés de la raie blanche (premier maximum d'absorption) pour chaque courbe. Sur les courbes $\mu(\eta)$, le point d'inflexion ne semble pas se déplacer, aux erreurs d'expérience près, quelle que soit l'épaisseur.

Mais on voit que la profondeur de la raie blanche augmente progres-

(¹) Ce travail a été effectué en collaboration avec Mme C. Bonnelle (7).

sivement quand on diminue l'épaisseur de l'écran absorbant. La réduction progressive de ce premier maximum d'absorption avec l'augmentation d'épaisseur de la couche absorbante a été expliquée par Parratt, Hempstead et Jossem comme étant due à la largeur instrumentale du dispositif. Or, si l'on connaissait la forme de la fonction instrumentale, on pourrait tenter de rendre compte de la forme réelle de la discontinuité d'absorption. En l'absence de cette fonction instrumentale, nous



Fig. 18.

devons retenir comme les moins entachées d'erreurs les valeurs de $\mu(\nu)$ correspondant au spectre obtenu avec l'écran le plus mince.

Il n'a pas été possible pratiquement d'obtenir les spectres d'absorption avec des écrans plus minces que $0,04$ micron. Déjà les clichés obtenus avec cette épaisseur n'ont pas été faciles à dépouiller à cause de leur faible contraste. Nous avons contrôlé l'homogénéité de l'écran le plus mince à l'aide d'un microscope Vickers.

La discontinuité L_{III} du palladium observée avec l'écran d'épaisseur

0,04 micron a une forme très analogue à celle du nickel donnée par Mlle Y. Cauchois et Mme C. Bonnelle. Elle montre une raie blanche profonde et fortement dissymétrique avec élargissement vers les grandes énergies.

La mesure de la largeur d'une discontinuité d'absorption accompagnée d'une raie blanche est délicate. Nous mesurerons la largeur de la discontinuité L_{III} du palladium de la même manière que dans le cas de la discontinuité L_{III} de l'or. La distance horizontale entre les points P et Q nous donne la largeur non-corrigée de la discontinuité L_{III} du palladium égale à $1,5 \text{ eV} \pm 0,2$. Nous discuterons plus bas les corrections à appliquer, pour l'effet instrumental, à cette largeur observée.

La largeur de la raie blanche à mi-hauteur ($a-b$) est égale à 2,0 eV environ.

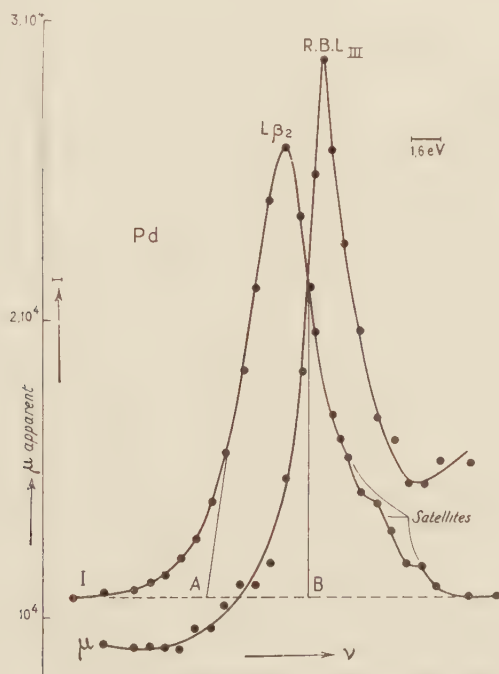


Fig. 19.

E) **Forme et largeur de la bande d'émission.** — Dans la figure 19, nous avons représenté la distribution d'intensité dans la bande d'émission du palladium avec la courbe d'absorption obtenue à partir de l'écran absorbant le plus mince, afin de comparer directement l'émission et l'absorption L_{III} .

On observe sur cette courbe ainsi que sur les courbes microphotométriques originales, une asymétrie de la bande d'émission du palladium. La valeur de l'indice d'asymétrie de la bande $L\beta_2$ est égale à 1,25.

La distance entre le sommet de la bande $L\beta_2$ et la position de la courbe d'absorption, d'après cette figure, est $1,0 \text{ eV} \pm 0,2$. Haglund, à l'aide des résultats de Sandström pour l'absorption L_{III} , évalue cette distance à 0,5 eV. Comme nos spectres d'émission et d'absorption ont été enregistrés sur le même cliché et aussi puisque nous avons la courbe d'absorption sous forme de la variation du coefficient d'absorption, notre résultat doit être plus correct.

La largeur à mi-hauteur de la bande d'émission non-corrigée pour l'effet instrumental est égale à $4,1 \text{ eV} \pm 0,1$. Nous appliquerons à cette largeur observée les corrections d'effet instrumental de la même manière que dans le chapitre précédent. Les causes d'élargissement les plus importantes sont discutées ci-dessous.

a) *Élargissement dû à la réflexion cristalline.* — On trouve dans ce cas :

$$\frac{F}{Z} = 0,248 \quad \text{et} \quad \Delta L_1 = 0,09 \text{ eV.}$$

b) *Élargissement dû à l'ouverture du cristal.* — Cet élargissement est donné dans le cas du spectrographe par réflexion par la formule suivante de H. H. Johann (44) :

$$\Delta L_2 = \frac{\theta^2}{8R} \cotg \Phi.$$

L'ouverture apparente du cristal étant 7,5 mm et R étant égal à 250 mm, nous avons :

$$\Delta L_2 \simeq 0,07 \text{ eV.}$$

c) *Élargissement dû à la hauteur du cristal.* — Dans ce cas, la formule d'élargissement dû à la hauteur du cristal devient :

$$\Delta L_3 = \frac{h^2 \cotg \Phi}{8R \sin^2 \Phi}.$$

La hauteur du cristal dans notre cas était 6,5 mm, ce qui nous donne :

$$\Delta L_3 \simeq 0,06 \text{ eV.}$$

En admettant les mêmes approximations que dans le cas de la bande $L\beta_5$ de l'or, nous obtenons une largeur « corrigée » à mi-hauteur de la bande $L\beta_2$ du palladium d'environ 3,9 eV. En appliquant la même correction pour la largeur de la discontinuité d'absorption, sa largeur « corrigée » devient 1,3 eV environ.

Section 2. — Discussion.

F) Transitions d'émission et d'absorption. — Pour le palladium, les niveaux occupés les plus extérieurs sont $N_{IV, v}$ ($4d$) et O_I ($5s$). On sait que le métal possède en moyenne 9,4 électrons d et 0,6 électron s par atome qui forment sa bande de conductibilité. La bande d'émission $L\beta_2$ du palladium correspond à la transition d'un électron de cette distribution large vers l'état interne $2p_{3/2}$ (L_{III}).

La position de la discontinuité L_{III} , située à environ 1 eV du maximum de la bande $L\beta_2$, nous permet de fixer la position de la surface de Fermi. Les raies blanches des discontinuités L_{II} et L_{III} représentent des transitions d'absorption des électrons $2p$ vers les trous dans la bande $4d$ du palladium, au nombre de 0,6 en moyenne par atome. Comme nous obtenons des raies blanches pour les deux discontinuités L_{II} et L_{III} , nous pouvons conclure que les états d inoccupés dans le palladium métal sont un mélange des états atomiques $j = 3/2$ et $j = 5/2$. Mlle Y. Cauchois et Mme C. Bonnelle (21) ont montré que dans le cas du nickel aussi les deux discontinuités L_{II} et L_{III} sont accompagnées de raies blanches. Pour le platine, cependant, Mlle Y. Cauchois et Mlle I. Manescu (23) ont trouvé la raie blanche pour la discontinuité L_{III} , mais non pour la discontinuité L_{II} . Cette anomalie a été interprétée par N. F. Mott (62) en supposant que, dans la partie inoccupée de la bande $5d$ du platine, les états d'énergie possibles sont seulement ceux pour lesquels $j = 5/2$, par suite du couplage spin-moment orbital.

Le fait que la discontinuité L_I ne présente pas de raie blanche est en accord avec ce que l'on attend, puisque l'état initial de cette absorption est un état s et la transition $s-d$ est très faible. L'absorption L_I représenterait probablement la transition d'un électron $2s$ vers des états à caractère p dans la bande de conductibilité inoccupée.

L'énergie de l'absorption K_1 (24 340 eV) s'accorde plus ou moins bien avec l'énergie du niveau K du palladium (24 345 eV) calculée par Mlle Cauchois (20) à partir de la discontinuité L_{III} . Il faut noter que les mesures de la discontinuité K sont difficiles à cause de la mauvaise dispersion en énergie dans cette région et aussi parce que les chutes K_1 et K_2 ne sont pas bien séparées. L'absorption K_1 représenterait la transition d'un électron $1s$ vers la limite de Fermi, tandis que l'absorption K_2 indiquerait la transition vers $5p$.

G) Émission $L\beta_2$ et bande de conductibilité occupée. — La bande d'émission $L\beta_2$ du palladium doit représenter en principe la distribution des états $4d$ et $5s$ dans la région de la bande de conductibilité occupée de ce métal. On pouvait attendre pour cette bande une discontinuité d'émission vers les grandes énergies, coïncidant avec la discontinuité d'absorption. En pratique, on ne trouve pas une telle discontinuité d'émission.

sion, la forme de la bande observée ne présentant pas un bord abrupt du côté des grandes énergies. Ceci peut être attribué à la largeur du niveau $2p_{3/2}$ et à l'effet instrumental.

Dans la figure 19 nous avons indiqué la position de la limite de Fermi. Nous mesurerons alors la largeur totale à la base de la bande d'émission du palladium de la même manière que dans le cas de l'or. La largeur totale empirique de la bande $L\beta_2$, mesurée entre les points A et B, est égale à 5,4 eV environ.

En supposant que, dans le palladium métallique, seuls les électrons s sont « libres », nous trouvons d'après la théorie des électrons libres la largeur de leur distribution égale à 4,3 eV.

Il est délicat d'estimer la largeur à mi-hauteur de la bande de conductibilité occupée Γ_c du palladium. On peut cependant s'en faire une idée approximative en enlevant de la largeur à mi-hauteur de la bande $L\beta_2$ la correction pour la largeur du niveau $2p_{3/2}$, ce qui donne :

$$(3,9 - 1,3) = 2,6 \text{ eV.}$$

H) Structures d'absorption et pertes d'énergie des électrons. — Nous comparerons de la même manière que dans le chapitre précédent les positions des maxima d'absorption observés dans les spectres X avec les valeurs des pertes d'énergie des électrons traversant des feuilles minces de palladium (tableau XIII). Cette comparaison est difficile à cause

TABLEAU XIII
Valeurs en électron-volts.

Perte d'énergie des électrons		Maximum ⁽¹⁾ d'absorption L_{III}	Maximum ⁽¹⁾ d'absorption K
d'après Marton et Leder	—	(8,9 + 1) = 9,9	—
	15,7	(14,9 + 1) = 15,9	
	21,5	(22,9 + 1) = 23,9	
D'après B. Gauthé	23,1 ± 1	(29,8 + 1) = 30,8	(27 + 1) = 28
	—	(35,0 + 1) = 36,0	(36 + 1) = 37
	34,5 ± 2	(49,3 + 1) = 50,3	(51 + 1) = 52
	56 ?		

⁽¹⁾ Minimum sur les courbes microphotométriques.

de la mauvaise résolution des spectres de pertes d'énergie dans ce cas. En effet, B. Gauthé signale pour le palladium une perte d'énergie principale à 23,1 eV se manifestant par une bande large non résolue. Les

autres valeurs des pertes d'énergie données par Gauthé sont peu sûres.

Nous avons aussi indiqué dans le tableau XIII les résultats des pertes d'énergie obtenus par L. Marton et L. B. Leder (60).

La concordance entre les pertes d'énergie et les structures d'absorption paraît assez bonne, malgré l'incertitude de l'existence des premières. Remarquons que les pertes d'énergie correspondant aux structures d'absorption à 9.9 et à 30.8 eV n'ont pas été signalées jusqu'à présent.

1) **Courbe de densité des états du palladium.** — Nous présentons dans la figure 20 la courbe de densité des états en fonction de l'énergie pour la bande de conductibilité du palladium, obtenue d'après nos résultats sur les spectres K et L. Cette courbe doit être nécessairement regardée comme très approximative.

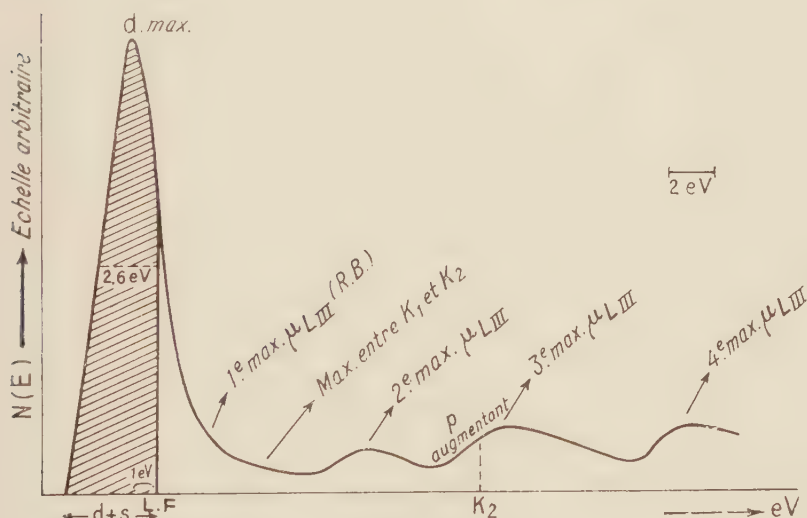


Fig. 20.

Les calculs théoriques sur la structure des bandes du palladium n'ont pas été faits jusqu'à maintenant, mais on croit généralement que celle-ci ressemblera à la structure des bandes du nickel, qui a été proposée par plusieurs théoriciens. Parmi les travaux théoriques récents, nous pouvons citer ceux de C. G. Fletcher et E. P. Wohlfarth (30) et de G. F. Koster (48).

La courbe $N(E)$ obtenue expérimentalement pour le palladium est très différente des courbes théoriques pour le nickel, mais l'allure géné-

rale de notre courbe est en bon accord avec les travaux récents de Mlle Cauchois et Mme Bonnelle ⁽¹⁾ sur le nickel.

On observe (fig. 20) le premier maximum de densité des états dans la région inoccupée de la bande de conductibilité à environ 9 eV de la surface de Fermi. Jusqu'à ce maximum, $N(E)$ varie d'une façon monotone avec l'énergie. Ceci est en bon accord avec les expériences dans la région optique de D. Malé et J. Trompette (58). Ces auteurs trouvent que les facteurs de transmission optique pour le palladium varient peu en passant du visible (λ 5 461 Å) à l'ultraviolet (λ 3 021 Å).

Spectres des alliages or-palladium.

Section 1. — Résultats expérimentaux.

A) **Discontinuités d'absorption L de l'or.** — Les spectres d'absorption L de l'or ont été étudiés dans deux alliages or-palladium : l'alliage A contenait 88 p. 100 d'or en poids (80 p. 100 d'atomes d'or) et l'alliage B contenait 55 p. 100 d'or en poids (40 p. 100 d'atomes d'or). Les conditions expérimentales ont été les mêmes que dans le cas de l'or pur.

La forme de la discontinuité L_I de l'or, est représentée dans la figure 21 pour le métal pur et pour ces deux alliages. L'absorption L_I de l'or,



Fig. 21.

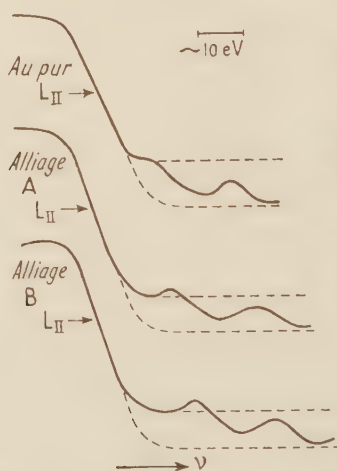


Fig. 22.

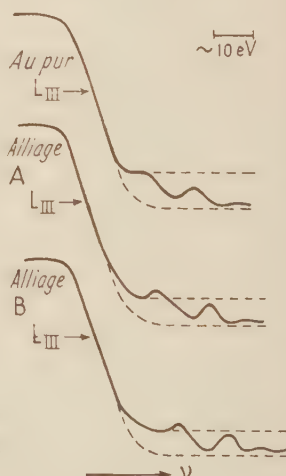


Fig. 23.

⁽¹⁾ Résultats obligeamment communiqués par les auteurs avant publication.

dans le cas des alliages, se décompose aussi en deux chutes L_I et L'_I ; mais la résolution paraît moins bonne que pour le métal. On voit, de plus, sur cette figure que pour le métal pur la première absorption L_I est plus forte que L'_I . Mais pour les alliages, la hauteur de la chute L_I diminue progressivement, tandis que celle de L'_I augmente avec la teneur en palladium. Il a été montré (59) d'autre part que le rapport $L_I : L'_I$ ne varie pas avec la teneur en argent pour les alliages Au Ag et semble être identique à celui de l'or pur.

Les formes des discontinuités L_{II} et L_{III} sont indiquées dans les figures 22 et à 23. Pour les alliages Au-Pd, les formes de ces deux discontinuités paraissent être à peu près les mêmes que pour le métal pur; mais les structures secondaires des alliages semblent progressivement déplacées vers les grandes énergies par rapport à celles du métal pur. Les distances des maxima des structures à partir des discontinuités correspondantes sont données dans le tableau XIV. Ces structures seront discutées plus loin.

TABLEAU XIV

	L_{II}		L_{III}	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Au pur	11,6	27,8	12,8	24,5
Alliage A	14,5	34,0	16,1	29,7
Alliage B	20,0	37,8	20,2	32,9

d_1 , distance en eV entre le premier maximum et la discontinuité.
 d_2 , distance en eV entre le deuxième maximum et la discontinuité.

Nous avons fait une série de mesures sur les microphotogrammes, afin de voir si les discontinuités L de l'or dans ces alliages sont déplacées par rapport à celles du métal pur. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau XV.

Quoique les mesures soient très délicates, puisque nous sommes presque à la limite de la précision, il semble que les discontinuités dans les alliages soient faiblement déplacées vers les petites énergies. Ces déplacements sont légèrement supérieurs à l'erreur possible sur nos mesures. Il est intéressant de noter que H. Semat (78) a observé que la discontinuité L_{III} pour Au_2O_3 est déplacée vers les petites énergies par rapport à celle du métal pur, de $1,4 \pm 0,7$ eV.

TABLEAU XV

		L_I'	L_I	L_{II}	L_{III}
Au pur	λ (u. X)	861,35	861,97	900,70	1 037,86
	ν/R	1 057,96	1 057,19	1 011,73	878,03
	E (eV)	14 361,7 $\pm$ 1,4	14 351,4 $\pm$ 1,4	13 734,3 $\pm$ 0,7	11 919,2 $\pm$ 0,5
Alliage A	λ (u. X)	861,48	862,16	900,82	1 038,03
	ν/R	1 057,80	1 056,96	1 011,60	877,88
	E (eV)	14 359,6 $\pm$ 1,4	14 348,2 $\pm$ 1,4	13 732,5 $\pm$ 0,7	11 917,3 $\pm$ 0,5
	ΔE	2,1	3,2	1,8	1,9
Alliage B	λ (u. X)	861,50	862,14	900,79	1 038,01
	ν/R	1 057,77	1 056,99	1 011,63	877,90
	E (eV)	14 359,6 $\pm$ 1,4	14 348,6 $\pm$ 1,4	13 732,9 $\pm$ 0,7	11 917,5 $\pm$ 0,5
	ΔE	2,5	2,8	1,4	1,7

B) **Discontinuité d'absorption K du palladium.** — Nous avons étudié la discontinuité d'absorption K du palladium dans deux alliages (C et B) contenant respectivement 67 p. 100 et 45 p. 100 en poids, soit 79 p. 100 et 60 p. 100 d'atomes de palladium. Les conditions d'expériences furent les mêmes que dans le cas du métal pur.

Dans la figure 14, nous comparons les formes des discontinuités des deux alliages à celle du métal. On voit que les discontinuités des alliages ne sont pas aussi bien résolues en deux chutes K_1 et K_2 que pour le palladium pur. On observe tout de même qu'il existe le long de chaque discontinuité deux branches de courbes de pentes différentes. Il est délicat d'effectuer les mesures des rapports des hauteurs $K_1 : K_2$ pour ces discontinuités. Il semble cependant que ce rapport $K_1 : K_2$ augmente lorsque la quantité de palladium dans l'alliage diminue.

Il est difficile de dire, compte tenu des erreurs d'expériences, si, pour les alliages, les discontinuités sont déplacées par rapport à celle du métal pur. Les structures sont peut-être légèrement déplacées vers les petites énergies, mais on est à la limite de la précision.

C) **Structures lointaines des discontinuités L de l'or.** — Nous comparons dans la figure 24 les positions des structures lointaines de la discontinuité L_{III} de l'or pour les alliages A et B, avec les structures trouvées pour le métal pur. Nous avons aussi représenté sur cette figure les structures proches données dans le tableau XIV. Comme la discontinuité L_{III} elle-même est repoussée vers les faibles énergies dans les alliages, nous avons corrigé les mesures des structures dans ce cas pour tenir compte de ce déplacement, afin d'en comparer les positions res-

pectives. On remarquera que les structures sont déplacées, pour les alliages, vers les grandes énergies.

Il n'a pas été possible de mesurer les structures lointaines pour les discontinuités L_I et L_{II} des alliages.

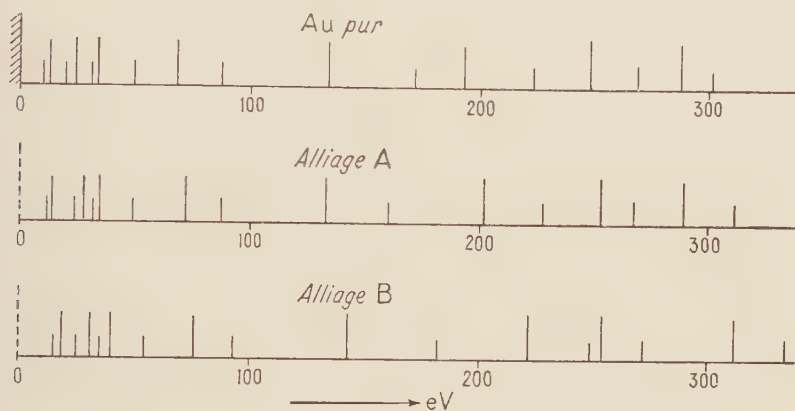


Fig. 24.

D) **Bande d'émission $L\beta_2$ du palladium.** — Le tableau XVI donne les mesures du sommet de la bande $L\beta_2$ pour le métal pur et pour quelques alliages

TABLEAU XVI

	λ (u. X)	ν/R	E (eV)	ΔE (eV)
Pd pur	$3\,900,9 \pm 0,2$	233,61	$3\,171,2 \pm 0,2$	—
Alliage C (Pd 79 p. 100) .	$3\,900,6 \pm 0,2$	233,63	$3\,171,5 \pm 0,2$	0,3
Alliage B (Pd 60 p. 100) .	$3\,900,6 \pm 0,2$	233,63	$3\,171,5 \pm 0,2$	0,3
Alliage A (Pd 20 p. 100) .	$3\,900,5 \pm 0,2$	233,64	$3\,171,6 \pm 0,2$	0,4

Nous observons que la bande d'émission des alliages semble très légèrement déplacée par rapport à celle du métal pur vers les grandes énergies. Remarquons que selon Haglund la bande $L\beta_2$ de PdO est déplacée dans le même sens de 0,7 eV.

Il n'est pas facile d'étudier la forme d'une bande d'émission pour les alliages. Dans le cas de l'émission $L\beta_2$, le fond continu émis par l'or se superpose à la bande caractéristique du palladium. Pour obtenir nette-

ment cette bande $L\beta_2$ dans le cas des alliages, il faut augmenter les temps de pose et également la tension aux bornes du tube à rayons X. Les expériences indiquent que ce sont des conditions moins favorables pour l'étude des formes et des largeurs des bandes.

Nous indiquons cependant (tableau XVII) les différences de largeurs

TABLEAU XVII

	Asymétric	Largeur à mi-hauteur (eV)
Pd pur	1,25	0
Alliage C (Pd 79 p. 100)	1,08	+ 0,2
Alliage B (Pd 60 p. 100)	1,04	— 0,3
Alliage A' (Pd 40 p. 100)	1,00	— 0,6
		$\pm 0,1$

à mi-hauteur et les indices d'asymétrie de la bande $L\beta_2$ pour le palladium pur et pour quelques alliages, dues à des mesures comparées.

On voit que la largeur de cette bande croît d'abord légèrement pour l'alliage C, mais qu'elle diminue progressivement pour les autres alliages. La bande d'émission est asymétrique pour le palladium pur, mais l'indice d'asymétrie diminue progressivement pour les alliages. La bande $L\beta_2$ devient symétrique pour l'alliage A' qui contient 40 p. 100 de palladium en atomes (26 p. 100 en poids).

F) Bande d'émission $L\beta_5$ de l'or. — Comme nous l'avons déjà dit, il est difficile d'étudier la forme d'une bande d'émission pour les alliages. Dans le cas de la bande $L\beta_5$ de l'or, nous sommes de plus gênés par l'absorption propre dans l'anticathode. Cet effet varie donc dans chaque alliage, ce qui rend difficile l'étude de la forme et la mesure de la largeur de cette bande. Nous avons été ainsi amenés à mesurer seulement la position du sommet de la bande d'émission $L\beta_5$ de l'or pour les alliages Au-Pd. Le tableau XVIII indique ces mesures.

TABLEAU XVIII

	λ (u. X)	ν/R	E (eV)	ΔE (eV)
Au pur	$1\ 038,33 \pm 0,02$	877,63	$11\ 913,8 \pm 0,2$	—
Alliage A (Au 80 p. 100)	$1\ 038,22 \pm 0,02$	877,72	$11\ 915,1 \pm 0,2$	1,3
Alliage B (Au 40 p. 100)	$1\ 038,20 \pm 0,02$	877,74	$11\ 915,4 \pm 0,2$	1,6
Alliage C (Au 21 p. 100)	$1\ 038,21 \pm 0,02$	877,73	$11\ 915,2 \pm 0,2$	1,4

On notera que cette bande pour les alliages est déplacée par rapport à celle du métal pur vers les grandes énergies contrairement aux discontinuités d'absorption L de l'or qui ont été trouvées déplacées vers les petites énergies.

Section 2. — Discussion.

F) **Largeurs des bandes d'émission pour les alliages.** — Admettons que les niveaux internes L_{III} de l'or et du palladium ne sont pas modifiés par la formation des alliages de ces deux métaux. Quand on augmente la teneur en or, la largeur de la bande $L\beta_2$ du palladium croît d'abord légèrement; elle diminue ensuite, ce qui indique la modification de la largeur de la bande de conductibilité occupée ($4d + 5s$) du palladium dans les alliages. La discontinuité d'absorption L_{III} de l'or pour les alliages étant déplacée vers les faibles énergies d'une part, le sommet de la bande $L\beta_5$ étant déplacé vers les grandes énergies d'autre part, nous pouvons tirer de ces deux faits que la largeur de la bande occupée ($5d + 6s$) de l'or diminue progressivement au fur et à mesure qu'on ajoute du palladium dans l'or. Nos résultats sur les alliages or-palladium sont en bon accord avec ceux de J. Farineau et M. Morand (29) qui ont étudié les formes des bandes d'émission $L\alpha$ du nickel et du cuivre dans les alliages nickel-cuivre.

Supposons que l'on puisse faire varier le côté a de la maille cristalline dans un métal. La théorie montre que la largeur d'un niveau extérieur doit varier en raison inverse de la distance interatomique. On peut rapprocher de ce résultat la diminution des largeurs des bandes de conductibilité de l'or et du palladium dans les alliages. En effet, quand la concentration en or diminue, la distance moyenne entre les atomes d'or augmente. Il apparaît donc que les largeurs des bandes Au $L\beta_5$ et Pd $L\beta_2$ dépendent, en première approximation, seulement des atomes identiques et de leurs distances moyennes dans le cristal.

Il semble qu'il y ait deux effets opposés susceptibles de modifier la largeur de la bande $L\beta_2$ du palladium pour les alliages. En effet, les électrons $6s$ de l'or dans les alliages viennent remplir les trous de la bande $4d$ du palladium. Ceci doit augmenter la largeur de cette bande. L'accroissement de la largeur de la bande $L\beta_2$ pour l'alliage C doit être attribué à cet effet. Mais, pour les autres alliages, l'effet de l'augmentation de la distance entre les atomes de palladium domine. L'indice d'asymétrie de la bande $L\beta_2$ qui diminue progressivement indique le remplissage de la bande $4d$ pour ces alliages. La bande devient symétrique pour l'alliage A' qui contient 60 p. 100 d'atomes d'or. C'est alors que la bande $4d$ du palladium est complètement remplie. Ce résultat confirme directement les conclusions de N. F. Mott (63) tirées des études magnétiques de ces alliages.

On remarquera, pour les alliages, que non seulement les largeurs des bandes diminuent, mais aussi que les sommets des bandes se déplacent vers les grandes énergies. Or, les calculs dans l'approximation des liaisons fortes montrent que, quand la distance entre les atomes augmente, les énergies moyennes des bandes augmentent, tandis que les largeurs diminuent.

G) Déplacements des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption. — Nous allons essayer d'expliquer les déplacements observés des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption pour les alliages par la superposition de deux effets :

1) Diminution des largeurs des bandes de conductibilité occupées à cause de l'augmentation de la distance effective entre les atomes, ce qui doit déplacer les maxima des bandes d'émission vers les grandes énergies et les discontinuités d'absorption vers les faibles énergies.

2) Déplacements possibles des bandes selon la théorie récente de J. Friedel (34) sur la structure électronique des alliages. Il faut, cependant, noter que cette théorie s'applique essentiellement à des alliages dilués, où l'on peut traiter les atomes solutés comme des impuretés en assez faible concentration ; ceci n'est pas vraiment le cas des alliages que nous avons étudiés.

En considérant les atomes solutés comme des sources ponctuelles d'un champ électrique superposé au champ du réseau, il a été montré par J. Friedel qu'en première approximation, la courbe de densité des états sera déplacée en bloc dans l'échelle des énergies, mais que la structure des bandes conservera sa forme dans l'alliage.

Friedel considère que les impuretés sont dispersées uniformément dans le métal, et il découpe le métal en polyèdres contenant chacun une impureté en son centre ; il remplace chaque polyèdre par une sphère de même volume V et suppose que toutes les sphères ont sensiblement le même rayon R . Le déplacement de la bande est alors donné par :

$$\Delta E = \frac{1}{V} \int_V V_r dr$$

où V_r est le potentiel de perturbation dû à l'impureté, supposé égal à $-\frac{Z}{r} \exp. (-qr)$. Dans cette dernière expression, Z est la différence de valence des deux métaux. Nous utilisons ici les unités atomiques ($e = m = \hbar = 1$). Mott (63) a montré que q est voisin de 1 unité atomique. Nous avons donc :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^\infty 4\pi r^2 \left(-\frac{Z}{r} e^{-qr} \right) dr \\ &= -\frac{3}{R^3} \cdot \frac{Z}{q^2} \\ &= -\frac{4\pi Zc}{4\pi q^2} \end{aligned}$$

où c , la concentration de l'impureté, est égal à $\frac{v_{at}}{V}$, v_{at} étant le volume atomique.

Les métaux or et palladium ne sont pas situés dans la même période du tableau de Mendeleef, mais nous pouvons supposer que l'effet de période est négligeable devant l'effet de valence de ces métaux. Le calcul montre que la bande de l'or devrait être déplacée dans l'alliage A ($c = 0,2$; $Z = -1$) vers les grandes énergies d'environ 0,2 eV. De même, la bande du palladium pour l'alliage C ($c = 0,2$; $Z = +1$) serait déplacée vers les petites énergies d'environ 0,2 eV.

Or nous trouvons que les bandes $L\beta_5$ de l'or et $L\beta_2$ du palladium pour les alliages sont déplacées toutes les deux vers les grandes énergies. De plus, la théorie de Friedel prévoit des déplacements très faibles vis-à-vis des déplacements observés. Il est cependant possible qu'une partie du déplacement pour la bande de l'or provienne de l'effet du potentiel de perturbation et que le reste provienne de l'augmentation de la distance entre les atomes d'or. Pour la bande du palladium, on peut imaginer que le petit déplacement observé résulte de deux effets opposés, l'un vers les faibles énergies dû au potentiel de perturbation, l'autre vers les grandes énergies dû à l'augmentation de la distance entre les atomes de palladium.

De même, selon Friedel, le déplacement de la limite de Fermi pour les alliages est donné par :

$$\begin{aligned}\Delta E_F &\simeq Zq/(qR \operatorname{ch} qR - \operatorname{sh} qR) \\ &\simeq 2 Zq/(qR - 1) \exp(qR)\end{aligned}$$

si qR est suffisamment grand.

Cette équation indique un déplacement de la limite de Fermi de l'or dans l'alliage A vers les petites énergies d'environ 0,1 eV. Rappelons que la discontinuité L_{III} de l'or dans cet alliage a bien été trouvée déplacée vers les faibles énergies, mais d'environ 1,9 eV. Il semble donc que pour ces alliages l'effet de l'augmentation de la distance entre les atomes soit beaucoup plus important que l'effet du potentiel de perturbation.

H) Rapports $K_1 : K_2$ et $L_I : L'_I$. — On peut s'attendre à ce que la densité des états $N(E_{\max})$ à la surface de Fermi pour l'atome de palladium augmente progressivement dans ces alliages par suite du remplissage des trous dans la bande $4d$ du palladium par des électrons $6s$ de l'or. Puisque la première chute K_1 représente une transition vers la limite de Fermi, le « saut d'absorption » ⁽¹⁾ correspondant dépend

⁽¹⁾ On appelle « saut d'absorption » le rapport des coefficients d'absorption pour deux longueurs d'onde très voisines de part et d'autre de la discontinuité principale.

de $N(E_{\max})$. Il doit donc augmenter dans les alliages Au-Pd. La variation du rapport des hauteurs $K_1 : K_2$ pour les alliages, comparée avec la valeur de ce rapport pour le palladium pur, vérifie qualitativement cette hypothèse. De même, on peut s'attendre à ce que $N(E_{\max})$ de l'or diminue dans les alliages Au-Pd, lorsque la quantité de palladium augmente dans les alliages. Nous trouvons effectivement que le rapport $L_1 : L'_1$ diminue dans ces alliages avec le pourcentage d'or.

Selon N. F. Mott (61), $N(E_{\max})$, pour un alliage contenant $N(x)$ atomes de cuivre, d'argent ou d'or et $N(1 - x)$ atomes de palladium, dans le cas où les niveaux d des deux atomes ont la même énergie, est donnée par :

$$N(E_{\max}) = \text{const. } \kappa(p - x)^{1/3}$$

où p est le nombre de trous positifs dans le palladium pur. Mais, lorsque les niveaux d ont des énergies différentes, $N(E_{\max})$ est exprimée par :

$$N(E_{\max}) = \text{const. } \kappa(1 - x) \left(\frac{p - x}{1 - x} \right)^{1/3}.$$

Nos résultats sur les rapports $K_1 : K_2$ et $L_1 : L'_1$ vérifient qualitativement les équations de Mott. Il n'est cependant pas possible de les vérifier quantitativement parce que nos courbes de ces discontinuités ne sont pas des courbes de variation du coefficient d'absorption. D'ailleurs, les formules de Mott ne sont précises que si les atomes de palladium sont arrangés d'une façon régulière dans le cristal, ce qui n'est pas le cas général. Nos alliages sont des solutions solides de substitution ; ils n'ont subi aucun traitement thermique spécial susceptible de les ordonner.

1) Déplacements des structures d'absorption. — Pour comparer les déplacements observés des structures d'absorption dans les alliages avec ceux prévus par la théorie de Kronig, nous avons « normalisé » les structures proches et lointaines de la discontinuité L_{III} pour les alliages et pour le métal, en multipliant leur distance énergétique (en eV) à la discontinuité L_{III} de l'or pur par le carré du paramètre cristallin a . L'or et le palladium appartiennent au système cubique à faces centrées ; a est égal à 4,07 Å pour l'or et à 3,88 Å pour le palladium. Les alliages Au-Pd cristallisent dans le même système quelles que soient les proportions ; mais pour les alliages a variera à peu près comme les pourcentages d'or et de palladium (Loi de Vegard (2)). Ainsi, pour l'alliage A, a est égal à 4,03 Å et pour l'alliage B, a est égal à 3,96 Å.

La figure 25 montre la comparaison entre les structures normalisées pour les alliages et pour le métal pur.

La concordance entre les structures lointaines normalisées des alliages et de l'or pur est réalisée, aux erreurs d'expérience près. Nous essayerons

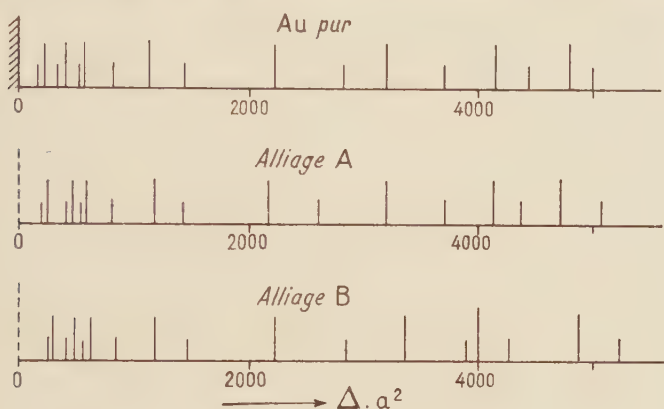


Fig. 25.

de voir plus rigoureusement la concordance entre les déplacements expérimentaux et théoriques pour les structures proches données dans le tableau XIV, mesurées avec plus de précision.

Le tableau XIV ne donne pas une comparaison directe des positions des structures, à cause du déplacement des discontinuités L_{II} et L_{III} vers les faibles énergies. Dans la colonne I du tableau XIX nous indiquons les déplacements absolus des maxima proches de la discontinuité L_{III} de l'or.

TABLEAU XIX

	I		II	
	(déplacements observés)		(déplacements calculés)	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Au pur	—	—	—	—
Alliage A.	1,4	3,3	0,2	0,5
Alliage B.	5,7	6,7	0,7	1,5

d_1 = déplacement du premier maximum.
 d_2 = déplacement du second maximum.

C. Kurylenko (52), A. Sandström (76) et Mlle Cauchois (16) ont tenté d'expliquer les maxima proches des discontinuités d'absorption d'après la théorie de Kronig en admettant certaines approximations. On peut effectuer, selon ces auteurs, l'identification des plans réticulaires responsables des différents maxima secondaires. Pour calculer les déplacements des structures d'absorption dans les alliages, nous supposons que les plans réticulaires (200) et (220) sont responsables du premier maximum de la discontinuité L_{III} et les plans (311) et (222) du second. Les déplacements ainsi calculés selon la théorie de Kronig figurent dans la colonne II du tableau XIX ; ils sont faibles vis-à-vis des déplacements observés.

Il est concevable que la bande de conductibilité occupée et les bandes d'énergie dans la région inoccupée, donc les structures d'absorption proches, soient déplacées en bloc vers les grandes énergies dans le sens de Friedel. Dans ce cas les déplacements de Kronig et de Friedel s'ajoutent. Mais, nous avons déjà vu que les déplacements prévus par la théorie de Friedel sont très faibles.

Il apparaît ainsi que les déplacements des structures lointaines peuvent être probablement interprétés par la théorie de Kronig, mais que cette théorie aussi bien que celle de Friedel sont impuissantes à expliquer les déplacements des structures proches.

CONCLUSIONS

A) Résumé des principaux résultats. — L'étude des spectres X de l'or, du palladium et de leurs alliages a été entreprise en vue d'obtenir des informations directes sur le comportement des électrons extérieurs faiblement liés aux atomes, et la distribution des états inoccupés dans les bandes de conductibilité de ces métaux.

— Pour l'or, nous avons étudié les formes des discontinuités L_I , L_{II} , L_{III} et M_{III} , M_{IV} , M_V . Il a été montré pour la première fois que la discontinuité L_I de l'or tombe en deux temps. Jusqu'à maintenant les formes des discontinuités M n'avaient pas été déterminées, à l'exception de M_V . Nous avons tenté d'expliquer les formes complexes de ces discontinuités en attribuant à chacune des chutes, des transitions d'absorption différentes de symétrie convenable. En plus des formes des discontinuités principales, nous avons aussi étudié les structures secondaires au voisinage de ces discontinuités.

La forme de la bande $L\beta_5$ de l'or montre l'existence de l'absorption propre dans l'anticathode ; elle a donc été corrigée pour cet effet. Les corrections pour l'effet instrumental ont été considérées. L'ensemble des résultats nous a permis d'obtenir l'allure probable de la courbe de

densité des états $N(E)$ en fonction de l'énergie pour la bande de conductibilité. Les caractéristiques principales de l'absorption optique de l'or peuvent être expliquées par notre courbe (NE).

— Pour le palladium, nous avons étudié les formes des discontinuités d'absorption K , L_I , L_{II} et L_{III} . Nous avons constaté que la discontinuité K du palladium se décompose en deux chutes K_1 et K_2 . La forme de la discontinuité L_I paraît simple, mais les discontinuités L_{II} et L_{III} présentent de fortes « raies blanches ». Les coefficients d'absorption du palladium ont été calculés au voisinage de la discontinuité L_{III} pour des écrans absorbants d'épaisseurs différentes.

Les largeurs, à mi-hauteur et à la base, de la bande $L\beta_2$ du palladium ont été mesurées. A l'aide des résultats expérimentaux, nous avons tracé la courbe de densité des états en fonction de l'énergie pour le palladium métal.

— Les bandes d'émission, $L\beta_2$ du palladium et $L\beta_5$ de l'or, ont été étudiées pour quelques alliages or-palladium. On observe que les deux bandes pour les alliages se déplacent vers les grandes énergies par rapport à celles des métaux purs. De plus, les largeurs de ces bandes diminuent, en général, pour les alliages. Ces faits, qui indiquent la modification des bandes de conductibilité occupées des deux métaux dans les alliages, sont attribués à l'augmentation de la distance entre les atomes de palladium et d'or. Par ailleurs, le remplissage des trous dans la bande $4d$ du palladium par les électrons s de l'or se manifeste directement dans le spectre d'émission du palladium.

Notre étude montre que les discontinuités d'absorption L de l'or sont déplacées dans les alliages vers les faibles énergies. Par contre, les structures secondaires de ces discontinuités sont déplacées vers les grandes énergies par rapport à celles de l'or pur.

Le rapport des hauteurs des chutes $L_I : L'_I$ diminue progressivement pour les alliages relativement à sa valeur pour l'or pur. De même le rapport $K_1 : K_2$ augmente pour les alliages relativement à sa valeur pour le palladium pur. Ceci provient de la modification de la densité des états $N(E_{\max})$ sur les surfaces de Fermi de ces atomes, en bon accord avec les prédictions théoriques de N. F. Mott.

— L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre la supériorité, surtout en ce qui concerne la résolution des structures fines, de la méthode du cristal courbé sur la méthode du spectromètre à double cristal. En effet, nous avons apporté beaucoup de détails dans ces spectres qui n'ont pas été observés dans les travaux antérieurs effectués avec le spectromètre à deux cristaux.

B) Suggestions pour de nouvelles études. — Il est souhaitable pour de telles études d'améliorer la précision des mesures afin d'effectuer une analyse plus sûre des spectres. Or, la précision des mesures

dépend du pouvoir de résolution et de la dispersion donnés par l'appareil; ceux-ci peuvent être améliorés jusqu'à un certain point en augmentant le diamètre du spectrographe. Les temps de pose croissent alors rapidement. Il est, de plus, difficile d'obtenir de bons cristaux de grande surface pour les appareils de grandes dimensions.

L'étude des spectres d'absorption M de l'or et L du palladium dans les alliages Au-Pd reste à faire. Il serait intéressant de voir si les discontinuités L du palladium sont déplacées dans ces alliages vers les faibles énergies, comme on peut l'attendre d'après ce travail. Une comparaison des discontinuités L et M de l'or, quant aux déplacements dans les alliages, serait aussi intéressante. Les écrans absorbants pour cette étude doivent être préparés par évaporation sous vide. Ce travail ne pourrait donc être fructueux que dans la mesure où la composition et la structure des échantillons seraient bien connues.

Pour observer les déplacements des bandes d'émission prévus par la théorie de Friedel, il serait intéressant d'étudier des alliages très peu dilués. Dans ce cas, la distance entre atomes ne sera pas sensiblement changée et l'effet du potentiel de perturbation dominera. Cette étude doit nécessairement être effectuée avec un appareil donnant une précision bien meilleure que celle atteinte dans ce travail, mais alors un tel spectrographe serait beaucoup moins lumineux et les expériences deviendraient plus difficiles. On pourrait étendre ce travail à d'autres alliages de façon à observer d'une manière systématique les effets de période et de valence.

*(Laboratoire de Chimie Physique
de la Faculté des Sciences de Paris).*

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. K. ALLISON. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 203.
- (2) C. S. BARRETT. — *Structure of Metals*. McGraw Hill Book Cy, 1952.
- (3) J. A. BEARDEN et C. H. SHAW. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 18.
- (4) J. A. BEARDEN et T. M. SNYDER. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 165.
- (5) W. W. BEEMAN et H. FRIEDMAN. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 392.
- (6) D. BOHM et D. PINES. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 609.
- (7) C. BONNELLE et C. MANDE. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 2253.
- (8) G. BROGREN. — *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Uppsala*, 1948, 4^e série, **14**, 4.
- (9) Y. CAUCHOIS. — *J. de Phys.*, 1932, VII, **3**, 320.
- (10) Y. CAUCHOIS. — *J. de Phys.*, 1933, VII, **4**, 61.
- (11) Y. CAUCHOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1942, **215**, 465.
- (12) Y. CAUCHOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **216**, 529.
- (13) Y. CAUCHOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **216**, 762.
- (14) Y. CAUCHOIS. — *J. de Phys.*, 1945, VIII, **6**, 89.

- 15 Y. CAUCHOIS. — *J. de Phys.*, 1952, **13**, 113.
- 16 Y. CAUCHOIS. — *Acta Cryst.*, 1952, **5**, 352.
- 17 Y. CAUCHOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 613.
- 18 Y. CAUCHOIS. — *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 173.
- 19 Y. CAUCHOIS. — *J. de Phys.*, 1953, **14**, 735.
- 20 Y. CAUCHOIS. — *J. de Phys.*, 1955, **16**, 253.
- 21 Y. CAUCHOIS et C. BONNELLE. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1230.
- 22 Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI. — *Tables de constantes et données numériques. I. Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*. Paris, 1947.
- 23 Y. CAUCHOIS et I. MANESCU. — *C. R. Acad. Sci.*, 1940, **210**, 172.
- 24 Y. CAUCHOIS et N. F. MOTT. — *Phil. Mag.*, 1949, **11**, 1260.
- 25 A. H. COMPTON et S. K. ALLISON. — *X-Rays, in theory and experiment*. New York, 1935.
- 26 D. COSTER et H. DE LANG. — *Physica*, 1949, **15**, 351.
- 27 C. G. DARWIN. — *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 325 et 675.
- 28 J. FARINEAU. — *Ann. de Phys.*, 1938, **10**, 20.
- 29 J. FARINEAU et M. MORAND. — *J. de Phys.*, 1938, **9**, 447.
- 30 C. G. FLETCHER et E. P. WOHLFARTH. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 106.
- 31 J. FRIEDEL. — *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1952, **65 B**, 769.
- 32 J. FRIEDEL. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153.
- 33 J. FRIEDEL. — *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1953, **66 A**, 333.
- 34 J. FRIEDEL. — *Adv. in Phys.*, 1954, **3**, 446.
- 35 B. GAUTHÉ. — *Ann. de Phys.*, 1958, **13**, 917.
- 36 B. G. GOKHALE. — *Ann. de Phys.*, 1952, **7**, 8.
- 37 F. GOOS. — *Z. Phys.*, 1937, **106**, 606.
- 38 P. HAGLUND. — *Arkiv Mat. Ast. o Fys.*, 1941, **28 A**, n° 8.
- 39 H. P. HANSON et J. HERRERA. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1483.
- 40 T. HAYASI. — *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, 1949, **33**, 123 et 183; 1950, **34**, 185.
- 41 D. J. HOWARTH. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1953, **A 220**, 513.
- 42 D. J. HOWARTH. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 469.
- 43 H. HULUBEI et Y. CAUCHOIS. — *Disq. Mat. et Phys.*, 1940, **141**, 1.
- 44 H. H. JOHANN. — *Z. Phys.*, 1931, **69**, 185.
- 45 A. J. M. JOHNSON. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1106.
- 46 H. JONES, N. F. MOTT et H. W. B. SKINNER. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 379.
- 47 E. JONSSON. — *Thèse Uppsala*, 1928.
- 48 G. F. KOSTER. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 901.
- 49 P. KRAFFT. — *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, **2 A**, 1931, **140**, 605.
- 50 R. L. KRONL. — *Z. Phys.*, 1931, **70**, 317; 1932, **75**, 191 et 468.
- 51 H. KRUTTER. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 664.
- 52 C. KURYLENKO. — *Thèse Paris*, 1939.
- 53 A. LAFORGUE. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1944.
- 54 P. T. LANDSBERG. — *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1949, **62 A**, 806.
- 55 A. LEMASSON. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1949.
- 56 E. LINDBERG. — *Z. Phys.*, 1929, **54**, 622.
- 57 J. W. MACGRATH. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 137 et 765.
- 58 D. MALE et J. TROMPETTE. — *J. de Phys.*, 1957, **18**, 128.

- (59) C. MANDÉ. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 755.
- (60) L. MARTON et L. B. LEDER. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 203.
- (61) N. F. MOTT. — *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1935, **47**, 571.
- (62) N. F. MOTT. — *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1949, **62 A**, 416.
- (63) N. F. MOTT et H. JONES. — *Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Oxford, 1936.
- (64) MUHLBACH. — *Z. Wiss. Phot.*, 1937, **36**, 269.
- (65) L. G. PARRATT. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 99.
- (66) L. G. PARRATT. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 295.
- (67) L. G. PARRATT, C. F. HEMPSTEAD et E. L. JOSSEM. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1228.
- (68) W. POLACZEK. — *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, **2 A**, 1939, **148**, 81.
- (69) S. RAIMES. — *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 727.
- (70) F. K. RICHTMYER, S. W. BARNES et R. RAMBERG. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 843.
- (71) F. K. RICHTMYER et R. D. RICHTMYER. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 574.
- (72) B. A. ROSS. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 977.
- (73) E. RUDBERG et J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 150.
- (74) A. SANDSTRÖM. — *Z. Phys.*, 1930, **65**, 632.
- (75) A. SANDSTRÖM. — *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Uppsala*, 1935, 4^e série, **9**, n° 11.
- (76) A. SANDSTRÖM. — *Ark. Mat. Ast. Fys.*, 1941, **28 A**, n° 12; 1942, **29 B**, n° 3.
- (77) H. SAUVENIER. — *J. de Phys.*, 1940, **1**, 63.
- (78) H. SEMAT. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 688.
- (79) C. F. E. SIMONS. — *Physica*, 1943, **10**, 141.
- (80) H. W. B. SKINNER. — *Trans. Roy. Soc.*, 1940, **A 239**, 95.
- (81) J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 537.
- (82) J. A. SOULES et C. H. SHAW. — *Tech. Rep. 2 Ohio State Univ. Res. Found.*, 1954.
- (83) J. VELDKAMP. — *Physica*, 1935, **2**, 25.
- (84) V. WEISSKOPF. — *Phys. Z.*, 1933, **34**, 1.
- (85) V. WEISSKOPF et E. WIGNER. — *Z. Phys.*, 1930, **63**, 54.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application de la sonde électronique
à l'analyse ponctuelle des alliages.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 avril 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

